
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND **HERMANN KOPP.**

BAND XCVII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIEZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1856.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1856.

Inhaltsanzeige des XCVII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XCVII. Bandes erstes Heft.

Versuche über Telluramyl und Selenmethyl;
von *F. Wöhler* und *J. Dean*.

Im Zusammenhang mit der Arbeit über das Tellurmethyl *) hatten wir eine Untersuchung über zwei andere bis jetzt noch nicht dargestellte Verbindungen, das Telluramyl und das Selenmethyl, unternommen; leider mufsten wir sie aus Mangel an Tellur und Selen unvollendet lassen. Da wir keine Aussicht haben, sie wieder aufnehmen zu können, so theilen wir unsere Beobachtungen, so unreif und mangelhaft sie auch sind, in dem Folgenden mit als erleichternde Vorarbeit für diejenigen, welche diesen Gegenstand, wie er es gewifs verdient, weiter verfolgen und ins Klare bringen wollen. Näheres über unsere Versuche findet man in J. Dean's Dissertation on organic compounds of Selenium and Tellurium. Göttingen 1855.

Telluramyl.

Wir suchten diese Verbindung zu erhalten durch Destillation von Tellurkalium**) mit einer Lösung von amylschwefelsaurem Kalk. Dieser letztere war mit einem Amylalkohol bereitet worden, der bei fractionirter Destillation von rohem

*) Diese Annalen XCIII, 233.

**) Ueber dessen Bereitung siehe Ann. LXXXIV, 79.

Fuselöl bei ungefähr 132° übergegangen war. Sobald das Gemisch ins Sieden kam, ging mit dem Wasser ein rothgelbes Liquidum über, welches in dem ersteren untersank. Die Vorlage wurde gewechselt, als es heller an Farbe zu werden anfing. Zuletzt ging farbloser Amylalkohol über.

Der so erhaltene Körper ist ein rothgelbes, in Wasser untersinkendes, damit nicht mischbares Liquidum von ähnlichem Geruch wie Tellur-Aethyl und -Methyl, jedoch weniger stark und unangenehm. In dünner Lage längere Zeit der Luft ausgesetzt, verwandelt es sich in eine weifse Masse. Seinen Siedepunkt fanden wir bei 198°. Allein diese Bestimmung ist ganz unsicher, weil dieser Körper beim Erhitzen seine Zusammensetzung ändert, indem er dabei, selbst in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas, allmälig eine Menge Tellur in kleinen glänzenden Prismen absetzt. Das Tellur scheidet sich hierbei so schön krystallinisch aus, dafs bei Anwendung gröfserer Mengen der Verbindung diefs gewifs der beste Weg sein würde, Tellur in guten Krystallen zu erhalten.

Die Analysen dieses Körpers gaben kein mit irgend einer wahrscheinlichen Zusammensetzung übereinstimmendes Resultat. Er war wahrscheinlich ein Gemenge von einer bestimmten Verbindung mit Amylalkohol. Um diesen zu entfernen, lösten wir den Körper in schwacher erwärmter Salpetersäure auf und fällten ihn wieder mit schwefligsaurem Ammoniak. Aber auch die so behandelte Substanz gab keine mit der Zusammensetzung des Telluramyls, $C^{10}H^{11}Te$, übereinstimmende Zahlen. Wir bekamen :

			Nach $C^{10}H^{11}Te$
C	39,5	38,3	44,4
H	7,4	8,2	8,1
Te	37,0	35,4	47,5
	83,9	81,9	100,0.

Kohlenstoff und Wasserstoff der ersten Analyse stimmen sehr nahe mit der Zusammensetzung des bis jetzt noch unbekannten *Tellurbutyls*, C^8H^9Te, überein, welches in 100 Th. enthalten mufs :

C	39,60
H	7,42
Te	52,98.

Der gefundene Tellurgehalt weicht aber, wie man sieht, sehr davon ab. Berechnet man ihn aber aus der Differenz, so bekommt man 53,1 und 53,5 pC., also nahe mit dem der Formel übereinstimmend. Man könnte dann annehmen, dafs bei dieser Verbindung, nach dem gewöhnlichen Verfahren der Tellurbestimmung, ungefähr nur $\frac{3}{4}$ des Tellurgehalts abgeschieden worden seien. Man müfste ferner annehmen, dafs unter solchen Umständen aus dem Amyl, $C^{10}H^{11}$, unter Abscheidung von C^2H^2 in irgend einer Form, das Butyl, C^8H^9, entstehen kann, eine Bildungsweise, die vielleicht schon bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Amylalkohol stattfinden könnte. Was aber auch dieser Körper sein mag, so scheint er sich in der Wärme in Tellur und das Alkohol-Radical zu zerlegen, und da diese Zersetzung schon bei der ursprünglichen Darstellung partiell vor sich gehen mufs, so sieht man schon hieraus, dafs das Product ein gemengter Körper sein mufs. Jedenfalls verhält sich sein Hauptbestandtheil, analog dem Telluräthyl und Tellurmethyl, wie ein als Ganzes oxydirbares und mit Chlor etc. verbindbares Radical.

Mit mäfsig starker Salpetersäure erwärmt, verwandelt er sich rasch, unter Entwickelung von Stickoxydgas, in ein farbloses, klares, schweres Oel. Diefs scheint das salpetersaure Salz des Oxyds von diesem Radical im amorphen Zustand zu sein. Denn es ist in vielem siedendem Wasser löslich, und aus dieser Lösung scheidet es sich, wenn man die richtige Wassermenge getroffen hat, nach einigen Tagen in dünnen

rhombischen Krystalltafeln ab. War die Lösung zu concentrirt, so wird sie beim Erkalten milchig und es scheidet sich das Salz wieder ölförmig ab, wenn anders diefs nicht so zu erklären ist, dafs sich ein anderer Körper ölförmig ausscheidet, in dem dann das krystallisirbare Salz aufgelöst bleibt. Dieses Salz ist luftbeständig, geruchlos und schmilzt schon bei 40°. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit blauer Tellurflamme. Bei der Analyse gab es 37,8 pC. Tellur. Wäre es salpetersaures Telluramyloxyd, $C^{10}H^{11}TeO, NO^{5}$, so müfste es 32,56 Tellur enthalten; wäre es dem Sulfat und Oxalat des Telluräthyloxyds entsprechend zusammengesetzt *) = $C^{10}H^{11}TeO, HO + C^{10}H^{11}TeO, NO^{5}$, so würde sein Tellurgehalt 36,9 pC. betragen; und wäre es salpetersaures Tellurbutyloxyd, so müfste es 35 Tellur enthalten. — Schweflige Säure reducirt aus seiner Lösung ein gelbrothes, übelriechendes Liquidum.

Die *Chlorverbindung* entsteht, wenn man die Lösung des salpetersauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium vermischt. Sie ist ein farbloses, in Wasser untersinkendes, zähes, klebendes Oel ohne Geruch.

Die *Bromverbindung* entsteht auf ähnliche Weise und ist ein ähnliches, blafsgelbes, schweres Oel.

Die *Jodverbindung* scheidet sich aus der anfangs entstehenden gelben Milch in Form dunkelgelbrother, schwerer, halbflüssiger Tropfen ab. Sie war nicht krystallisirt zu erhalten. Mit Alkohol gekocht, wurde sie in ein blafsgelbes, amorphes, geruchloses Pulver verwandelt, das in Ammoniak zinnoberroth wurde, sich beim Erwärmen darin auflöste und beim Erkalten sich wieder zinnoberroth ausschied. Salpetersäure schied daraus Jod ab.

---

*) Diese Annalen, LXXXIV, 75.

Das *Oxyd* wurde durch Digestion der Chlorverbindung mit Silberoxyd und Wasser erhalten. Wegen der zähen Beschaffenheit der ersteren findet die Einwirkung nur langsam statt. Das Oxyd ist eine in Wasser lösliche, stark alkalisch reagirende Masse; es ist ein so starkes Alkali, dafs es aus Salmiak das Ammoniak entbindet. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es wieder ölförmiges Chlorür; schweflige Säure reducirt daraus das Radical in gelbrothen, riechenden Oeltropfen. Als das Oxyd mit Schwefelsäure neutralisirt und die Lösung verdunstet wurde, schieden sich bei einer gewissen Concentration farblose Tropfen von zäher Consistenz ab, die sich nach dem Erkalten allmälig in Gruppen von kleinen Prismen verwandelten.

Selenmethyl.

Wir erhielten diese Verbindung durch Destillation einer Auflösung von methylschwefelsaurem Baryt mit Selenkalium. Zur Bereitung des letzteren wandten wir folgendes Verfahren an, was für diesen und ähnliche Zwecke wohl das vortheilhafteste und nicht, wie die anderen Methoden, mit Verlust an Selen verbunden ist. Es wurde Selen durch Salpetersäure in selenige Säure verwandelt, die Lösung bis zur anfangenden Sublimation der letzteren vollständig zur Trockne verdunstet, die Säure in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, eine hinreichende Menge feines Kohlenpulver zugeschüttet und vollständig zur Trockne verdunstet. Das Gemenge wurde dann in eine Glasretorte gefüllt und darin über Kohlenfeuer allmälig erhitzt. Die Reduction des selenigsauren Kalis zu Selenkalium trat noch lange vor dem Glühen ein, ganz plötzlich unter lebhafter Feuererscheinung und halber Schmelzung der Masse. Nach dem völligen Erkalten wurde die Retorte zerschlagen, die Masse zu der Lösung des Barytsalzes im Kolben gegeben und rasch destillirt. Diefs erforderte grofse

Sorgfalt in der Leitung des Feuers wegen des aufserordentlichen Schäumens der Masse. Auch war es nicht zu vermeiden, dafs sie nicht theilweise überstieg, so dafs das Destillat umdestillirt werden mufste.

Das Selenmethyl ist ein röthlich-gelbes, leicht bewegliches Liquidum, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Sein Geruch ist ähnlich unangenehm wie der seiner Verwandten, des Selenäthyls etc. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Selenflamme.

Wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, scheint dieser Körper in seinem Verhalten mehr das Schwefeläthyl als das Selenäthyl nachzuahmen; bei der Einwirkung von Salpetersäure scheint nicht ein Oxyd vom Selenmethyl zu entstehen, sondern es wird eine methylselenige Säure gebildet, analog der von Löwig und Weidmann entdeckten äthylschwefligen Säure.

Das Selenmethyl wird von starker Salpetersäure leicht und unter Wärmeentwickelung aufgelöst. Aus dieser Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure nichts gefällt; schweflige Säure reducirt daraus ölförmiges Selenmethyl.

Versucht man diese Auflösung durch Abdampfen zu concentriren, so tritt unter Bildung von Stickoxydgas eine neue, sehr heftige Reaction ein, die sich in dem Mafse steigern kann, dafs sich die Masse entzündet und unter Ausstofsung unerträglich die Augen reizender Dämpfe zerstört wird. Bei vorsichtiger Leitung der Wärme kann man indessen die Lösung bis zur Syrupdicke concentriren. Beim Erkalten bilden sich dann schöne Gruppen von farblosen Prismen darin und zuletzt erstarrt die ganze Masse krystallinisch.

Diesen krystallisirten Körper halten wir für die *methylselenige Säure* $= C^2H^4Se^2O^6$, nämlich $= HO + C^2H^3O, 2SeO^2$. Sie reagirt stark sauer, hat einen unangenehmen Geruch und lange anhaltenden Metallgeschmack, zerfliefst an der Luft, ist

im Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 122°, erstarrt wieder krystallinisch und verbrennt, an der Luft erhitzt, mit blauer Selenflamme. Beim Erhitzen in einer Röhre giebt sie sehr reizend riechende Dämpfe, selenige Säure, ein rothgelbes Oel und geschmolzenes Selen. Salzsäure verändert ihre Lösung nicht, schweflige Säure reducirt daraus ein sehr dunkel gelbrothes, übelriechendes Liquidum, wahrscheinlich Zweifach-Selenmethyl.

Mit *Ammoniak* bildet sie ein krystallinisches Salz, aus dessen Lösung durch Chlorbaryum das *Barytsalz* als weifser krystallinischer Niederschlag gefällt wird.

Das *Silbersalz* wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd bereitet. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich; aus der siedend heifs bereiteten Lösung erhält man es in Gruppen von schönen, glänzenden Prismen krystallisirt. Am Licht und in der Wärme schwärzt es sich rasch, und selbst aus seiner Lösung wird beim längeren Erhitzen Selensilber reducirt. Schon bei schwacher Hitze in einer Röhre giebt das Salz Selen und Selensilber. Bei zwei Silberbestimmungen wurden 45,8 und 45,9 pC. Silber erhalten, statt 43,2 nach der Formel $AgO + C^2H^3O, 2\ SeO^2$. Aber das gefällte Chlorsilber war nach dem Schmelzen jedesmal schwarz von Selensilber, indem offenbar bei der Fällung mit Salzsäure eine Selenverbindung mitgefällt wurde.

Chlorverbindung. Wird eine Lösung der methylselenigen Säure mit Chlorwasserstoffsäure vermischt und verdunstet, so erhält man schöne, durchsichtige Prismen, welche an der Luft nicht zerfliefsen. Diesen Körper halten wir für eine methylselenige Säure, in welcher der Sauerstoff des Methyloxyds durch Chlor substituirt ist $= HO + C^2H^3Cl, 2\ SeO^2$. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und hat einen sehr unangenehmen Geschmack und Geruch. Schweflige Säure reducirt aus ihrer Lösung ein dunkelrothes Oel. Sie schmilzt

schon zwischen 88 und 90° zu einem braunen Oel, also unter partieller Zersetzung; sie erstarrt dann amorph. Beim Erhitzen in einer Röhre giebt sie reducirtes Selen und ein gelbes Oel. Sie reagirt stark sauer; allein mit Basen zersetzt sie sich in der Art, dafs der Chlorgehalt gegen Sauerstoff ausgewechselt wird, also ein Chlormetall und ein methylselenigsaures Salz entsteht. Mit Silberoxyd z. B. bildet sie unter Wärmeentwickelung Chlorsilber und das oben erwähnte krystallisirende methylselenigsaure Silberoxyd.

Die Analyse dieser chlormethylselenigen Säure gab :

		Berechnet
C	7,2	7,0
H	3,3	2,4
Cl	20,7 bis 21,0	20,8
Se	45,7	46,3
O	23,1	23,5

Die berechneten Zahlen entsprechen der Formel $HO + C^2H^3Cl, 2\, SeO^2$.

Es kann hier bemerkt werden, dafs wahrscheinlich das Selenäthyl eine analoge Säure bildet. Es waren diefs wahrscheinlich die schönen Krystalle, die Professor Joy zufällig erhielt, als er Selenäthyl-Chlorür mit einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure längere Zeit in Berührung liefs.*) Die von Joy gefundenen Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Formel $HO + C^4H^5Cl, 2\, SeO^2$.

Die *Bromverbindung* entsteht, wenn man die Lösung der Chlorverbindung mit Bromwasserstoffsäure vermischt und verdunsten läfst. Sie krystallisirt in gelblichen Prismen und ist sehr leicht schmelzbar zu einem wie Brom aussehenden Liquidum.

Die *Jodverbindung* entsteht, wenn die Lösung der Chlorverbindung mit Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium vermischt

*) Diese Annalen LXXXVI, 37.

wird. Sie bildet ein schweres, schwarzes, grünlich metallisch glänzendes Liquidum, welches erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Sie riecht sehr unangenehm und ist sowohl in Jodwasserstoffsäure als in Jodkalium leicht löslich. Läfst man ihre Lösung in Alkohol freiwillig verdunsten, so verflüchtigt sie sich vollständig ohne Rückstand.

Ueber die Producte der trockenen Destillation des rheinischen Blätterschiefers (*Schiste bitumineux*), der sächsischen so wie der thüringischen Braunkohle, und die Anwendung derselben als Beleuchtungsmaterialien;

von Dr. *H. Vohl* in Bonn.

Die erste Aufmerksamkeit lenkte Selligues auf den bituminösen Schiefer, indem er denjenigen von Vouvant in der Vendée einer Untersuchung resp. trockenen Destillation unterwarf, die ihm neben einer reichlichen Ausbeute von ölbildendem, Sumpf-Kohlenoxyd-Kohlensäure- und Wasserstoff-Gas eine nicht unbeträchtliche Menge eines in der Kälte erstarrenden braunen Oeles ergab. Seiner Analyse zufolge erhielt er aus 100 Gewichtstheilen trockenen Schiefers:

Asche . . .	61,6
Kohle . . .	7,7
Ueber der dunklen Rothglühhitze flüchtige Stoffe . .	3,2
Oele . . .	14,5
Wasser . . .	3,2
Gas aus der Differenz berechnet	9,8
	100,0.*)

*) Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler, III, 364; Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, übersetzt von L. A. Buchner, VII, 510.

Er beschreibt dieses Oel als eine Flüssigkeit, die beim durchgehenden Lichte eine braune und im auffallenden Lichte eine grüne Farbe besitzt. Bei 0° nimmt das Oel eine butterartige Consistenz an, besitzt einen starken empyreumatischen Geruch, hat ein spec. Gew. = 0,870 und brennt mit stark rufsender Flamme.

Ein gleiches Oel wird aus dem bituminösen Schiefer aus der Gegend von Autun gewonnen. Selligues wandte dieses rohe Oel zur Bereitung von Leuchtgas an, indem er dasselbe mit Wasserdampf rothglühende Retorten passiren liefs, die mit Kohle gefüllt waren, wohingegen in Autun das rohe Oel durch Destillation gereinigt als Beleuchtungsmaterial zur Speisung eigenthümlich construirter Lampen in den Handel gebracht wurde.*)

Im Jahre 1849 wurde ich von der *Société des Schistes bitumineux du Rhin*, welche ihren Sitz in Cöln hatte und späterhin das Geschäft unter der Firma A. Wiesmann & Co. fortsetzte, beauftragt, den rheinischen Blätterschiefer, auch Papierkohle genannt, einer Untersuchung zu unterwerfen. Der Schiefer, welchen ich in Untersuchung nahm, stammte von der Grube auf dem Treckenhohn bei Rott im Siebengebirge und ist Eigenthum der Herren Bleibtreu zu Alaunhütten, welche dieselbe auf längere Jahre pachtweise an die oben genannte Gesellschaft abgetreten haben.

Die Schiefer besitzen eine braune Lederfarbe, sind ziemlich elastisch-biegsam, erweichen beim Erwärmen und brennen mit heller, stark rufsender Flamme. Ich unterwarf die lufttrockenen Schiefer in einer eisernen Retorte bei allmälig verstärktem Feuer der trockenen Destillation, wobei Sorge getragen wurde, dafs keine verdichtbaren Producte entweichen

*) Diese Lampen wurden von dem pariser Lampisten Delignous erfunden, und sind jetzt mit einigen Veränderungen, die jedoch nicht wesentlich sind, in Deutschland eingeführt, z. B. als Cölner Lampe durch Cohen in Cöln.

konnten. Auf die sich bildenden Gase wurde weniger Rücksicht genommen; im Durchschnitt erhielt man jedoch bei der gröfsten Oelausbeute 4 Cubikfufs eines mit leuchtender Flamme verbrennenden Gases von jedem Pfunde Blätterkohle.

Die Destillation beginnt noch unter der dunklen Rothglühhitze, und man erhält zuerst mechanisch eingeschlossenes Wasser mit wenig leichtflüchtigem Oel, dann ein bräunlichgrünes, zuletzt erstarrendes paraffinhaltiges Oel neben einer starken Gasentwickelung (Schwefelwasserstoff nie fehlend); in der letzten Periode der Destillation bei der Glühhitze entwickelt sich eine nicht unerhebliche Menge Ammoniakgas neben Schwefelammonium. Die Gase verlieren ihre Leuchtkraft, und zuletzt tritt eine Entwickelung von reinem Kohlenoxyd- und Wasserstoffgas ein. Im Durchschnitt ergeben 100 Gewichtstheile lufttrockenen Blätterschiefers :

Wasser	24,214
Theer	20,014
Kohliger Rückstand	46,326
Gase	9,446
	100,000.

Die Gase sind ölbildendes, Sumpf-, Schwefelwasserstoff-, Ammoniak-, Kohlensäure- und Kohlenoxyd-Gas.

Der bei der Destillation gewonnene Theer ist von hellbrauner Farbe und erstarrt durch seinen Paraffingehalt bei 9° R. zu einer butterähnlichen Masse. Er besitzt einen höchst penetranten empyreumatischen Geruch und färbt sich durch Sauerstoffaufnahme immer dunkler, bis er zuletzt eine schwarze Farbe annimmt.

Der Theer schwimmt auf dem Wasser und hat ein spec. Gew. bei 14° C. zwischen 0,85 und 0,87.

Die bei der Destillation übergehende wässerige, ammoniakalische Flüssigkeit ist leichter als reines Wasser, reagirt stark alkalisch durch ihren Gehalt an kohlensaurem und ätzen-

dem Ammoniak, so wie an Schwefelammonium, und ist von hellgelber Farbe. Ein frischer Fichtenspahn in das Ammoniakwasser getaucht und nun mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure bestrichen nimmt eine prächtig purpurrothe Farbe an, offenbar durch die Gegenwart von Pyrrhol. Ich werde späterhin bei dem fabrikmäfsigen Betrieb auf dieses Ammoniakwasser und seine Verwendung zurückkommen. Der Schiefer, welcher während der Destillation zusammenschrumpft und sein Volumen bedeutend vermindert, hinterläfst einen graphitähnlich glänzenden kohligen Rückstand, der, wie schon früher angegeben, 46 bis 47 pC. des angewandten Schiefers beträgt und 9 bis 11 pC. Kohlenstoff enthält. Dieser hinterläfst beim Verbrennen unter Entwickelung schwefliger Säure eine beinahe weifse Asche, die an der Luft mit Wasser befeuchtet Sauerstoff aufnimmt, und ausgelaugt eine saure Flüssigkeit liefert, welche Thonerde und Eisensalze enthält. (Verwendung auf Alaun.) Wird ein starker Luftstrom bei der Verbrennung zugeführt, so schmilzt die Asche zu einem rothbraunen Glase zusammen.

Die bei der Destillation sich entwickelnden Gase haben einen höchst üblen, Kreosot und Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch, brennen im Anfang mit hellleuchtender rufsender Flamme, wobei sie durch Gegenwart des Schwefelwasserstoffs bedeutende Mengen schwefeliger Säure erzeugen. Das starke Rufsen der verbrennenden Gase beruht offenbar auf einer Schwängerung derselben mit ätherischen Oelen.. Im weiteren Verlauf der Destillation nimmt die Leuchtkraft des Gases ab, und zuletzt zeigt es nur noch die hellblaue Farbe des Kohlenoxydgases. Durch Kalilauge wird über die Hälfte desselben absorbirt, welche aus Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Cyan besteht. Der Rest besteht aus Sumpf-, ölbildendem, Kohlenoxyd- und Wasserstoffgas, geschwängert mit dem Dampfe der leichtflüchtigsten Oele und Ammoniak.

Die trockene Destillation des Blätterschiefers im Grofsen.

Bei der Destillation des Schiefers hat man vor Allem darauf zu sehen, dafs man die Temperatur anfangs nicht zu hoch, zuletzt bis zur Rothglühhitze steigert und die Destillationsproducte rasch aus den Destillirgefäfsen abführt.

Der zu destillirende Schiefer wird zuerst gleichförmig zerkleinert, wobei die einzelnen Stücke zweckmäfsig die Gröfse einer welschen Nufs nicht übersteigen dürfen. Sind die Stücke ungleichartig, so wird man eine Menge unabdestillirter Schiefer noch in der Retorte haben, wenn schon die kleineren Stücke längst ihres Bitumens beraubt sind. Doch abgesehen von dem ungleichmäfsigen Abdestilliren der Schiefer, beeinträchtigen allzugrofse Stücke die Ausbeute und vermehren die Gasentwickelung. Sind die Stücke gröfser, als eben erwähnt, so ist leicht einzusehen, dafs man eine geringere Ausbeute an Oel erhalten mufs, weil der letzte Antheil des Bitumens, welcher natürlich im Innern sitzt, die äufsere abdestillirte, rothglühende Hülle passiren mufs und dadurch in Leuchtgas verwandelt wird. Dagegen bietet der Schiefer in Pulverform denselben Uebelstand, indem nun durch ein festes Aufeinanderliegen den sich erzeugenden Oeldämpfen kein ungehinderter Fortgang geboten, diese aber dadurch länger als nöthig der hohen Temperatur der bedeckenden Schicht ausgesetzt und somit ebenfalls gröfstentheils in Leucht- und Sumpfgas übergeführt werden. Auf die Ausbeute an Oel hat ferner der Wassergehalt der Schiefer einen bedeutenden Einflufs. So erhielt ich z. B. von ganz trockenem Schiefer im Verhältnifs weniger ätherisches Oel, als von solchem, welcher blofs lufttrocken war und noch 24 bis 25 pC. Wasser enthielt. Der eben angeführte Wassergehalt ist derjenige, bei welchem man die gröfste Ausbeute an Oel erhält. Der Einflufs des Wassers bei der Destillation der Schiefer scheint ein zweifacher zu

sein. Erstens schützt er den Schiefer vor zu hoher Temperatur im Anfang der Destillation, und zweitens ist der Wasserdampf ein mechanisches Mittel zur Wegführung der Oeldämpfe. Was die Form der Gefäfse, in welchen man die Destillation vornimmt, anbetrifft, so ist sie ebenfalls nicht gleichgültig, und sind die horizontal liegenden, mit weiten Ausströmungsöffnungen versehenen eisernen Retorten den aufrechtstehenden, wie solche in Frankreich angewandt und von dort aus angepriesen werden, vorzuziehen. Die Ausströmungsöffnungen dürfen nicht zu hoch über dem destillirenden Schiefer angebracht sein, da die Oeldämpfe, welche ein bedeutendes spec. Gewicht besitzen, nur durch Anwendung verstärkter Wärme sich einige Zoll über die destillirende Substanz erheben lassen, diese vermehrte Hitze aber das gebildete Oel zersetzen würde. Man hat in Frankreich, und namentlich hat Delahaye einen Retortenofen mit vier aufrechtstehenden Retorten vorgeschlagen, welche letztere von unten bis oben hin mit mehreren horizontalen Ausmündungen versehen sind. Wie aber vorauszusehen war, hat sich diese Einrichtung nicht bewährt. Es wurde nach diesem Princip bei Mehlem a. Rh. von den Herren Portmann & Co. ein Ofen mit vier aufrechtstehenden Retorten gebaut und in Betrieb gesetzt. Aus den eben angeführten und bekannten Gründen war das erzielte Product von geringer Qualität und Quantität, dabei der Brennmaterialaufwand ein enormer. Die nach dem Delahaye'schen Princip construirten Retorten werden oben geladen und unten durch den Boden entleert. Der Schieferrückstand mufs sich also beim Entleeren an den Retortenwandungen reiben, dadurch entsteht aber ein bedeutender Kohlenstaub, der sich in den mit Theer überzogenen Abzugsröhren ansetzt und dadurch Anlafs giebt, dafs dieselben bei einer jeden Ladung sich verengern, so dafs in kurzer Zeit den Destillationsproducten kaum ein Abzug gewährt wird und dadurch die Quan-

tität sowohl wie die Güte des zu erzielenden Productes geschmälert wird. Dadurch nimmt die Ausbeute an Gas bedeutend auf Kosten des zersetzten Oeles zu.

Der Theer, welcher aus diesem Apparate erhalten wurde, war von schwarzbrauner Farbe und enthielt 9 bis 10 pC. Kohlenstaub. Was den Oel- und Paraffingehalt betrifft, so war derselbe bedeutend geringer als bei Theer aus der Horizontalretorte. — Da sich nach meinen Erfahrungen die Horizontalretorte am besten bewährt hatte, so wurde nach meinen Angaben bei der Gründung der Augustenhütte zu Beuel durch die Gesellschaft A. Wiesmann & Co. eine Retortenbatterie von zehn Horizontalretorten, wovon je zwei auf einem Feuer lagen, mit einem gemeinschaftlichen Sammelrohre verbunden. Die Retorten werden vorn mit lufttrockenem Schiefer geladen und nach einer Destillationszeit von ungefähr sechs Stunden vermittelst eiserner Krucken entleert.

Es stellte sich dabei heraus, dafs man am günstigsten arbeitete, wenn man je zwei und zwei Retorten zusammen ladete, und zwar in Intervallen von einer starken Stunde, so dafs bei einer Batterie von zehn Retorten bei dem Laden des letzten Paares die ersten beinahe abdestillirt sind. Bei einem solchen Changiren ist es der sich fortwährend entwickelnde Wasserdampf, welcher die Oeldämpfe rasch fortführt und das Sammelrohr in einer Temperatur erhält, die das Erstarren des Theers unmöglich macht. Ein Zusatz von Kalk zur Zurückhaltung des Schwefels ist nutzlos. Was die Dimensionen und Form der Retorte betrifft, so hat sich die liegende ⌓ Form am besten bewährt, und zwar bei folgenden Verhältnissen der Länge, Breite und Höhe :

Auf 8 Fufs Länge 30 Zoll Breite und 12 bis 13 Zoll Höhe.

Was das Ausmündungsrohr für die Dämpfe anbelangt, so sieht man leicht ein, dafs dasselbe nicht zu eng sein darf, indem sich neben den entwickelnden Oel- und Wasserdämpfen

auch noch für jedes Pfund Blätterschiefer 4 bis 4½ Cubikfufs Gas gleichzeitig entwickeln und ein rasches Wegführen der Destillationsproducte Bedingung der Erzielung guter Producte ist. Bei den oben angegebenen Dimensionen mufs das Abzugsrohr 5 bis 6 Zoll lichte Weite haben. Sehr vortheilhaft hat sich eine Retorte bewährt, wobei das Abzugsrohr gleichsam ein aufgesetzter Retortenhals (Helm) ist.

Auf der Hermannshütte bei Geistingen im Siebengebirge habe ich mit der letzterwähnten Retorte gearbeitet und ein vorzügliches Product erhalten. Wenn die Destillationsproducte die Retorte verlassen haben, gelangen sie in das etwas geneigt liegende Sammelrohr, welches durch Muffen mit den Retortenmündungsröhren verbunden ist. Dasselbe ist mit Tüchern umgeben, die nöthigenfalls (im Sommer) durch Tropfröhren nafsgehalten werden. Das resultirte flüssige Product wird in Fässern oder grofsen eisernen Reservoirs aufgefangen. Das Gas dagegen läfst man Schlangenröhren passiren, die mit kaltem Wasser umgeben sind, und es wird dann entweder unter die Feuerungen zur Verbrennung bei gehörigen Vorsichtsmafsregeln geleitet, oder in hohe, gut ziehende Kamine geführt. Das Destillationsproduct, welches sich in zwei Schichten trennt, wovon die obere das Oel (Theer), die untere Pyrrhol haltendes Ammoniakwasser ist, wird durch einen am Boden des Sammelgefäfses befindlichen Hahn von dem Ammoniakwasser befreit und nun zur Erzielung des Oels und des Paraffins wasserfrei in die weitere Behandlung gegeben. Das Auftreten bedeutender Gasquantitäten während der Destillation der Schiefer erschwert die Condensation der Oele und des Paraffins sehr, indem dieselben mit dem Dampf der Oele und des Paraffins geschwängert nur sehr schwer von diesen Körpern zu befreien sind. Auffallend ist es, dafs sich das Gas eher entölen, als von seinem Paraffingehalt befreien läfst. Nachdem die Gase lange, gut abgekühlte Schlangenröhren

passirt haben, sind dieselben noch nicht ihres ganzen Paraffin- und Oelgehalts beraubt, sondern setzen an einen davorgehaltenen Wergbündel gelbe schmierige Massen ab. Diefs Verhalten führte bald zu einer Condensationsvorrichtung, welche darin bestand, dafs man die Gase zuletzt Röhren oder sonstige Gefäfse, Fässer passiren liefs, die entweder mit Rebenschanzen oder Schmiedeeisenbohrspähnen, wie solche auf Maschinenfabriken abfallen, gefüllt waren. Die gröfsere Ausbeute, welche man dadurch erzielt, beträgt circa 0,1 pC., jedoch wird dieser Vortheil durch einen vermehrten Druck auf die Retorten und in Folge dessen eine langsamere Destillation und schlechtere Production aufgewogen; auch geben diese Condensationsvorrichtungen häufig Veranlassung zu fürchterlichen Explosionen während des Ausziehens der abdestillirten Schiefer, hervorgerufen durch das Entzünden der in den Fässern mit atmosphärischem Sauerstoff gemischten brennbaren Gase. Demnach sind diese Condensationen zu verwerfen.

Bei der Destillation im Grofsen findet man oft in dem Sammelrohr, wo dasselbe mit der Retorte verbunden ist, glänzende krystallinische Krusten, welche nur theilweise löslich in Wasser sind und gröfstentheils aus arseniger Säure neben Schwefelarsen und Arsenmetall bestehen. Die von A. Wiesmann & Co. verarbeiteten Schiefer sowohl von der Grube Romerickeberge wie Stöfsgen bei Linz a. Rh. enthalten nicht unbeträchtliche Mengen dieses höchst giftigen Körpers. Beim Ausziehen der Retorten nimmt man auch einen starken Arsengeruch wahr. Die Arbeiter, welche diese Retortenbatterie bedienen, klagen häufig über Kolikanfälle und werden oft von Hautentzündungen und Geschwüren an der Nasenwurzel sowie den Gelenken heimgesucht, als deren Ursache man das Einathmen der arsenikalischen Dämpfe annehmen mufs. Das Auftreten des Arseniks kann uns hier nicht befremden, da derselbe ein steter Begleiter des Schwefelkieses

(Wasserkies) ist, welcher theils in wohlausgebildeten Krystallen, so wie in der ganzen Masse des Blätterschiefers fein zertheilt vorkommt.

Bonn, im Mai 1855.

(Die Fortsetzung folgt in einem späteren Hefte.)

Salz, welches mit Salzsäure Ammoniak entwickelt.

Herr Magee hat gefunden, dafs eine gesättigte Auflösung von gewöhnlichem citronensauren Silberoxyd in Ammoniak nicht nach Ammoniak riecht, dafs aber sogleich Ammoniak frei wird, wenn man so viel Salzsäure zumischt, als zur Verwandlung des Silberoxyds in Chlorsilber erforderlich ist. Es ist klar, dafs diese paradoxe Erscheinung darauf beruhen mufs, dafs die in der Lösung enthaltene Ammoniakverbindung mehr Ammoniak enthält, als zur Sättigung der von dem Silberoxyd frei werdenden Citronensäure erforderlich ist, dafs sie also wenigstens 4 Aeq. Ammoniak enthält. — Es gelang nicht, diese Verbindung in fester Form zu erhalten. Verdunstet man, so entweicht Ammoniak und man erhält ein Salz, welches mit Salzsäure kein Ammoniak entwickelt, weil es nach der Formel $3\,AgO,\ C^{12}H^{5}O^{11} + NH^{3} + 3\,HO$ zusammengesetzt ist. Durch Bestimmung des relativen Silber- und Ammoniakgehaltes in dem aufgelösten, Ammoniak entwickelnden Salz bekam Herr Magee 13,567 Silber auf 2,424 Ammoniak. Nach der Formel $3\,AgO,\ C^{12}H^{5}O^{11} + 4\,NH^{3}$ mufs es 13,517 Silber auf 2,834 Ammoniak enthalten. *W.*

Ueber die Ammoniummoleküle der Metalle;

von *C. Weltzien.*

Die Verbindungen, welche das Ammoniak und die zusammengesetzten Ammoniake mit den Metalloxyden, ihren Sauerstoffsalzen, Chloriden etc. bilden, lassen sich bekanntlich durch das Entstehen von Ammoniummolekülen erklären, in welchen die Metalle und das Ammonium substituirend für den Wasserstoff auftreten.

Diese Ansicht über die Constitution der Ammoniummoleküle der Metalle hat aber neuerdings eine sehr ungünstige Beurtheilung durch C. Claus in seiner sonst sehr verdienstlichen Arbeit : „Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854" erfahren.*) Er hält die Ammoniumtheorie für die Basen der Metalle, namentlich die des Platins, Iridiums und Palladiums für ganz unzulässig und zieht daher vor, die älteren Formeln anzuwenden, nach welchen diese Verbindungen als Combinationen der Metalloxyde mit Ammoniak und einer Sauerstoffsäure oder einem Haloïd erscheinen. Dabei stellt er den Satz auf, „*dafs das Ammoniak in mehreren Verbindungen eine, in Beziehung seiner Basicität passive Rolle übernehmen und gleich dem Wasser, als basisches und nicht basisches Wasser, fungiren könne.*"

„*Auf Grundlage dieses Satzes* (sagt C. Claus) *können die Platinbasen als Verbindungen von passivem Ammoniak mit Metalloxyden betrachtet werden, in welchen die Sättigungscapacität von dem Metalloxyd abhängig ist.*" Durch die Annahme passiver Moleküle in den Verbindungen wird aber Nichts erklärt und eine völlig unstatthafte Bezeichnung und Anschauung in die Wissenschaft hereingebracht. Sie ist

---

*) Im Auszuge Pharm. Centralblatt 1854, S. 789.

ferner aus dem besonderen Grunde nicht zulässig, weil, wie aus den Untersuchungen von Wurtz über die Platinverbindungen der zusammengesetzten Ammoniake und neuerdings aus der Arbeit von H. Müller über die Palladamine hervorgeht, auch die gepaarten Ammoniake in die Meleküle eintreten können, welche dann selbstverstanden gleichfalls passiv sein müfsten.

Die Eigenschaften des Ammoniaks und der gepaarten Ammoniake lassen endlich die Annahme, dafs sich dieselben in den Verbindungen passiv verhalten könnten, absolut nicht zu; wenn wir daher sehen, dafs die Sättigungsverhältnisse der Salze nicht abhängig sind von der Anzahl der eintretenden Ammoniakmoleküle, so ist diefs wohl ein deutliches Zeichen, dafs sie sich in einer anderen Form in den Verbindungen befinden müssen und dafs sich mehrere Moleküle Ammoniak zu einem Molekül lagern können, welches den Typus des Ammoniums besitzt.

Bekanntlich hat Hofmann schon vor längerer Zeit diese Theorie der Metallammoniumverbindungen entwickelt und besonders auch die Anwendung derselben auf die Platinbasen gegeben, so dafs meines Dafürhaltens diese letzteren, so wie die correspondirenden Verbindungen des Iridiums (Skoblikow) und des Palladiums (H. Müller) eine wesentliche Stütze der Metallammoniumtheorie sind, indem sich vermöge derselben die Verbindungen sowohl hinsichtlich ihrer Entstehung, als ihres Zusammenhangs unter sich am Anschaulichsten zusammenstellen lassen.

Hofmann schliefst seine ausgezeichnete und folgenreiche Arbeit : „Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen“ *) mit der Bemerkung, dafs „er gern zugäbe, dafs hier die Theorie dem Versuche etwas vorauseile und dafs er

*) Diese Annalen LXXVIII, 253; LXXIX, 11.

in seiner Bewunderung für das Ammonium zu weit ginge;" zugleich hat er uns aber ein Mittel kennen gelehrt, welches Aufschlufs giebt, ob ein Ammoniummolekül vorliegt oder nicht; es ist dieses der Versuch der Einführung der Alkoholradicale des Anilins etc. in die fraglichen Moleküle. Hier liegt noch ein weites Feld der Forschung vor uns und stellt die Möglichkeit der Darstellung höchst merkwürdiger Verbindungen in Aussicht.

Meine Bewunderung für das Ammonium hat mich zu der weiteren Entwickelung der von Hofmann angeregten Theorie geführt und mich hauptsächlich zu dem Versuch veranlafst, die Beziehungen zwischen den merkwürdigen von H. Rose, Rammelsberg, Genth, Claudet und Fremy dargestellten Verbindungen der Kobaltoxyde mit Ammoniak zu erklären.

Treten zu einem Metalloxyd, einer Haloïdverbindung oder einem Sauerstoffsalz, welche auf 1 At. Metall 1 At. Sauerstoff oder Haloïd enthalten, 1, 2, 3 oder 4 Mol. Ammoniak, so können sich folgende Ammoniummoleküle bilden :

$$RO + NH^3 = N\left\{\begin{matrix} H^3 \\ R \end{matrix}\right\}O$$

$$RO + 2\,NH^3 = N\left\{\begin{matrix} H^2 \\ NH^4 \\ R \end{matrix}\right\}O$$

$$RO + 3\,NH^3 = N\left\{\begin{matrix} H \\ 2\,NH^4 \\ R \end{matrix}\right\}O$$

$$RO + 4\,NH^3 = N\left\{\begin{matrix} 3\,NH^4 \\ R \end{matrix}\right\}$$

Ist aber das fragliche Metalloxyd oder die Haloïdverbindung in der Weise zusammengesetzt, dafs 2 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff, oder 2 At. Metall auf 3 At. Sauerstoff oder Haloïd kommen, so scheint die Bildung des Metallammoniummoleküls schwieriger erklärt werden zu können.

Von Rammelsberg wurde z. B. eine Verbindung von Kupferjodür mit 2 Mol. Ammoniak dargestellt. Diese kann

nun betrachtet werden als die Verbindung von 2 Mol. Kupferammonium mit 1 At. Jod:

$$Cu^2J + 2\,NH^3 = \left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} H^2 \\ Cu \end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix} H^2 \\ Cu \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} J.$$

Die von H. Rose dargestellte Verbindung von Quecksilberchlorür mit Ammoniak enthält aber nur 1 Mol. des letzteren und daher reicht die Menge zur Bildung von 2 Ammoniummolekülen nicht aus; man könnte aber diese Verbindung betrachten als 1 Mol. Quecksilberammonium und 1 At. Quecksilber auf 1 At. Chlor enthaltend:

$$Hg^2Cl + NH^3 = N\left\{\begin{matrix} H^2 \\ Hg \end{matrix}\right. \left.\begin{matrix} \\ \\ Hg \end{matrix}\right\} Cl.$$

In ähnlicher Weise wäre denn auch die gleichfalls von Rose dargestellte Verbindung von Eisenchlorid mit Ammoniak constituirt:

$$Fe^2Cl^3 + NH^3 = N\left\{\begin{matrix} H^2 \\ Fe \end{matrix}\right. \left.\begin{matrix} \\ \\ Fe \end{matrix}\right\} Cl^3.$$

Gehen wir nun auf die Verhältnisse der Salze der Kobaltammoniummoleküle näher ein, so ergiebt sich Folgendes:

Von H. Rose wurde eine Verbindung von Kobaltchlorür mit 2 Mol. Ammoniak, desgleichen von Rammelsberg die correspondirende von Kobaltjodür mit 2 Mol. Ammoniak dargestellt; das in ihnen enthaltene Ammoniummolekül könnte man *Ammoniumkobaltammonium* nennen, und so wäre die Rose'sche Verbindung Ammoniumkobaltammoniumchlorür:

$$CoCl + 2\,NH^3 = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ NH^4 \\ Co \end{matrix}\right\} Cl.$$

Die braune Färbung, welche mit Ammoniak versetzte verdünnte Lösungen der Kobaltoxydulsalze an der Luft annehmen, wird bekanntlich einer höheren Oxydation des Kobaltoxyduls zugeschrieben. Die hierbei entstehenden nicht

krystallisirbaren Verbindungen nannte Fremy *Fuscokobaltiaksalze* und das von ihm analysirte salpetersaure und schwefelsaure Salz fand er folgendermafsen zusammengesetzt :

$$Co^2O^3,\ 2\ NO^5,\ 4\ NH^3,\ aq.\ \text{und}$$
$$Co^2O^3,\ 2\ SO^3,\ 4\ NH^3,\ 4\ aq.$$

Diese Verbindungen könnten aber die Oxydsalze des obengenannten Ammoniumkobaltammoniums sein, indem zu je 2 Mol. dieses Metallammoniums noch 1 At. Sauerstoff tritt. Für diese Ansicht spricht auch die Erscheinung, dafs die entstehenden Salze basische sind.

Ihre Formel wäre :

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ NH^4 \\ Co \end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ NH^4 \\ Co \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O^3,\ 2\ NO^5 + aq.$$

und :

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ NH^4 \\ Co \end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ NH^4 \\ Co \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O^3,\ 2\ SO^3 + 4\ aq.$$

Es entstehen diese Verbindungen somit aus den Ammoniumkobaltammoniumoxydulsalzen, wie das basisch-schwefelsaure Eisenoxyd aus dem Eisenvitriol :

$$(2\ [FeO, SO^3] + O = Fe^2O^3,\ 2\ SO^3).$$

Eine mit Ammoniak versetzte, verdünnte Lösung von Kobaltchlorür wird an der Luft ebenfalls braun; durch Fällung mit Weingeist erhielt Fremy eine braune unkrystallisirbare Substanz, für welche er folgende Formel aufstellte :

$$Co^2Cl^2O,\ 4\ NH^3,\ 3\ aq.$$

Es wäre diefs somit :

Ammoniumkobaltammoniumoxychlorid *) :

$$\left.\begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{c} H \\ H \\ NH^4 \\ Co \end{array}\right. \\ N\left\{\begin{array}{c} H \\ H \\ NH^4 \\ Co \end{array}\right. \end{array}\right\} \begin{array}{l} Cl^3 \\ O \end{array}$$

Von H. Rose wurde eine Verbindung von 1 Mol. schwefelsauren Kobaltoxyduls mit 3 Mol. Ammoniak, von Rammelsberg die entsprechenden von 1 Mol. Kobaltjodür oder Kobaltbromür auf ebenfalls 3 Mol. Ammoniak dargestellt. Die von Fremy, Genth und Claudet bei der Einwirkung von Ammoniak auf concentrirte Lösungen von Kobaltchlorür oder salpetersaurem Kobaltoxydul bei verhindertem Zutritt des Sauerstoffs der Luft erhaltenen und von Fremy *„Ammoniakkobaltsalze“* genannten Verbindungen enthalten nun ebenfalls auf 1 Mol. Kobaltchlorür oder Kobaltoxydul 3 Mol. Ammoniak, und ihre Entstehungsweise erklärt sich leicht nach folgender Formel :

$$CoCl + 3\,NH^3 + aq. = N\left\{\begin{array}{c} H \\ NH^4 \\ NH^4 \\ Co \end{array}\right\} Cl + aq.$$

Man könnte dieses Ammoniummolekül *Biammoniumkobaltammonium* nennen.

Das nach der Formel R^2O^3 zusammengesetzte Oxyd des Biammoniumkobaltammoniums ist in den von Fremy *Luteokobaltiaksalze* genannten Verbindungen enthalten, wie aus folgenden von ihm angegebenen Formeln hervorgeht :

$$Co^2Cl^3,\ 6\ NH^3$$
$$Co^2O^3,\ 3\ NO^5 + 6\ NH^3$$
$$Co^2O^3,\ 3\ SO^3,\ 6\ NH^3,\ 4\ aq.$$

---

*) Der von Fremy mit dem Namen : „Körniges salzsaures Fuscokobaltiaksalz“ ($Co^3ClO^3, NH^3, 5HO$) bezeichneten Verbindung könnte die Formel $N\left\{\begin{array}{c} H^3 \\ Co \end{array}\right\} Cl,\ Co^2O^3,\ 5\ HO$ ertheilt werden.

Die Formel des salpetersauren Biammoniumkobaltammoniumoxyds wäre demnach:

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} H \\ NH^4 \\ NH^4 \\ Co \end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix} H \\ NH^4 \\ NH^4 \\ Co \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O^3,\ 3\ NO^5.$$

Das Biammoniumkobaltammoniumchlorid wurde von Genth und neuerdings auch von Rogojsky dargestellt, von letzterem auch die Platinverbindung dieses Ammoniummoleküls:

$$N\left\{\begin{matrix} H \\ NH^4 \\ NH^4 \\ Co \end{matrix}\right\} {}^2Cl^3 + 3\ PtCl^2.$$

Die Biammoniumkobaltammoniumoxydsalze entstehen nach Fremy durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf verdünnte Lösungen der Biammoniumkobaltammoniumoxydulsalze; diesen letzteren müfste übrigens vorher eine Säure hinzugefügt werden, da die analysirten Oxydsalze neutrale sind. — Aus den Ammoniumkobaltammoniumoxydsalzen entstehen die Biammoniumkobaltammoniumoxydsalze beim Sieden unter Zusatz einer entsprechenden Säure und von Ammoniak:

$$N\left\{\begin{matrix} H^2 \\ NH^4 \\ Co \end{matrix}\right\} {}^2O^3,\ 2\ SO^3 + 2\ NH^3 + SO^3 = N\left\{\begin{matrix} H \\ 2\ NH^4 \\ Co \end{matrix}\right\} {}^2O^3,\ 3\,SO^3.$$

Die von Fremy unter dem Namen *Roseokobaltiaksalze* beschriebenen Verbindungen, für welche er folgende Formeln aufstellte:

$$Co^2O^3 + 5\ NH^3$$
$$Co^2Cl^3 + 5\ NH^3 + aq.$$
$$Co^2O^3,\ 3\ SO + 5\ NH^3 + 3\ aq.$$
$$Co^2O^3,\ 5\ SO^3 + 5\ NH^3 + 5\ aq.$$
$$Co^2O^3,\ 3\ NO^5 + 5\ NH^3.$$

kann man betrachten als bestehend aus 2 Kobaltammoniummolekülen, von denen das eine *Ammoniumkobaltammonium* ist, das andere *Biammoniumkobaltammonium*, verbunden mit 3 At.

Sauerstoff oder Chlor, z. B. Ammonium-Biammoniumkobaltammoniumchlorid : ($Co^2Cl^3 + 5\,NH^3 + aq.$)

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Co\end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix}H\\NH^4\\NH^4\\Co\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} Cl^3 + aq.$$

Die *Oxykobaltiaksalze* von Fremy enthalten dieselben 2 Kobaltammoniummoleküle, aber 4 At. Sauerstoff. Sie müssen als basische betrachtet werden.

$$2\,CoO^2,\ 2\,SO^3 + 5\,NH^3 + 3\,aq.$$
$$2\,CoO^2,\ 2\,NO^5 + 3\,NH^3 + 2\,aq.,$$

woraus sich für das schwefelsaure Salz des Ammonium-Biammoniumkobaltammoniumoxyds folgende Formel entwickeln läfst :

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Co\end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix}H\\NH^4\\NH^4\\Co\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} O^4,\ 2\,SO^3 + 3\,aq.$$

Die Roseokobaltiaksalze sind die beständigsten sämmtlicher Kobaltammoniumverbindungen, und in dieselben können alle übrigen übergeführt werden.

Aus den Oxykobaltiaksalzen bilden sie sich, indem letztere beim Erwärmen mit Wasser 1 At. Sauerstoff verlieren; aus den Fuscosalzen beim Siedenlassen mit Ammoniaksalzen z. B.:

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Co\end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Co\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} O^3 + 2\,SO^3 + NH^4O,\ SO^3 = \left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Co\end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix}H\\NH^4\\NH^4\\Co\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} O^3,\ 3\,SO^3 + HO.$$

Aus den Ammoniakkobaltsalzen (Biammoniumkobaltammoniumoxydulsalzen) entstehen die Roseokobaltiaksalze, indem 2 Mol. der ersteren 1 At. Sauerstoff aufnehmen und 1 Mol. Ammoniak abgeben:

$$2\,N\left\{\begin{matrix}H\\NH^4\\NH^4\\Co\end{matrix}\right\}O + O = \left.\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Co\end{matrix}\right.\\ N\left\{\begin{matrix}H\\NH^4\\NH^4\\Co\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O^3 + NH^3.$$

Aus den Luteokobaltsalzen bilden sie sich endlich, indem auf 1 Mol. letzterer Salze 1 Mol. Ammoniak austritt:

$$\left.\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H\\NH^4\\NH^4\\Co\end{matrix}\right.\\ N\left\{\begin{matrix}H\\NH^4\\NH^4\\Co\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O^3,\ 3\,SO^3 = \left.\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Co\end{matrix}\right.\\ N\left\{\begin{matrix}H\\NH^4\\NH^4\\Co\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O^3,\ 3\,SO^3 + NH^3.$$

Die Ammoniummoleküle des Platins, Palladiums, Iridiums und Rhodiums wären folgende:

Das Platin bildet zwei Ammoniummoleküle, jedes aber eine den Oxydul- und eine den Oxydsalzen entsprechende Reihe:

1. Platinammonium $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Pt\end{matrix}\right\}$

A. Oxydulreihe.

Platinammoniumoxydul (2. Base von Reiset) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Pt\end{matrix}\right\}O$

Platinammoniumchlorür (Peyrone) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Pt\end{matrix}\right\}Cl$

Schwefelsaures Platinammoniumoxydul (Reiset) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Pt\end{matrix}\right\}O, SO^3$

u. s. w.

B. Oxydreihe.

Platinammoniumoxydhydrat (Gerhardt) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Pt\end{matrix}\right\}O^2, 2\,HO$

Platinammoniumchlorid (Gerhardt) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Pt\end{matrix}\right\}Cl^2$

Schwefelsaures Platinammoniumoxyd (Gerhardt) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Pt\end{matrix}\right\}O^2, 2\,SO^3$

u. s. w.

2. *Ammoniumplatinammonium.* $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Pt\end{matrix}\right.$

A. Oxydulreihe.

Ammoniumplatinammoniumoxydul (1. Base von Reiset) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Pt\end{matrix}\right\}O$

Ammoniumplatinammoniumchlorür (Reiset) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Pt\end{matrix}\right\}Cl$

Ammoniumplatinammoniumchlorür mit Platinchlorür (grünes Salz von Magnus) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Pt\end{matrix}\right\}Cl + PtCl$ *)

Schwefelsaures Ammoniumplatinammoniumoxydul (Reiset und Peyrone) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Pt\end{matrix}\right\}O,SO^3$

u. s. w.

B. Oxydreihe.

Ammoniumplatinammoniumoxyd ist nicht bekannt.

---

*) Die Richtigkeit der Constitution dieser Verbindung ergiebt sich sowohl daraus, dafs sich dieselbe bei der Einwirkung einer Lösung von Platinchlorür in Chlorwasserstoffsäure auf Ammoniumplatinammoniumchlorür bildet, als auch daraus, dafs Buckton correspondirende Verbindungen von Ammoniumplatinammoniumchlorür mit Bleichlorid, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid, Zinkchlorid und Zinnchlorid dargestellt hat.

Ammoniumplatinammoniumchlorid (Gros) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Pt\end{matrix}\right\}Cl^2$ *)

Sauerstoffsalze des Ammoniumplatinammoniumoxyds sind keine beschrieben.

Ammoniumplatinammoniumoxychlorid (Base von Gros) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Pt\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}$

Basisch-schwefelsaures Ammoniumplatinammonium-oxychlorid (Gros) $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Pt\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl,\\O,\end{matrix}SO^3.$

Vom *Palladium* sind gleichfalls zwei Ammoniummoleküle bekannt:

das *Palladammonium* $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Pd\end{matrix}\right.$

und *Ammoniumpalladammonium* $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Pd\end{matrix}\right.$

Von jedem sind nur Salze, welche der Oxydulreihe entsprechen, dargestellt.

Vom *Iridium* kennt man drei Ammoniummoleküle:

1. das *Iridammonium* $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\Ir\end{matrix}\right.$

2. das *Ammoniridammonium* $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Ir\end{matrix}\right.$

Die dem Oxydul entsprechenden Salze dieser zwei Ammoniummoleküle sind von Skoblikow dargestellt worden.

*) Nach Buckton entsteht eine Verbindung von Ammoniumplatinammoniumchlorid mit Eisenchlorür durch die Einwirkung von Eisenchlorid auf Ammoniumplatinammoniumchlorür

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Pt\end{matrix}\right\}Cl + Fe^2Cl^3 = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Pt\end{matrix}\right\}Cl^2 + 2\,FeCl.$$

3. das *Biammoniridammonium* $N\left\{\begin{matrix}H\\NH^4\\NH^4\\Ir\end{matrix}\right.$

Für sich bestehende Verbindungen des letzteren sind nicht bekannt, die aber neuerdings von Claus beschriebene Iridiumbase $(Ir^2O^3, 5\ NH^3)$ besteht aus 1 Mol. Ammonirid-ammonium und 1 Mol. Biammoniridammonium auf 3 At. Sauerstoff, Chlor u. s. w.

$$\left.\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Ir\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}H\\NH^4\\NH^4\\Ir\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O^3.$$

Demnach haben die Salze dieses Iridammoniummoleküls dieselbe Constitution wie die Roseokobaltiaksalze. Desgleichen auch die gleichfalls von Claus dargestellten Salze des Rhod-ammoniums $(Rh^2O^3, 5\ NH^3)$:

$$\left.\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H\\H\\NH^4\\Rh\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}H\\NH^4\\NH^4\\Rh\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O^3.$$

Die Aehnlichkeit des Iridiums und Rhodiums mit dem Kobalt zeigt sich auch in den von Claus beschriebenen, dem Kobaltidcyankalium correspondirenden Verbindungen derselben.

Ganz eigenthümlich verhält sich das Quecksilber rücksichtlich der Bildung seiner Ammoniummoleküle, indem aufser dem Stickstoffquecksilber, welches als ein Ammoniummolekül betrachtet werden kann (NHg^3) und für welches schon Hofmann die Bezeichnung *Mercuramin* vorgeschlagen hat, hier Vertretungen von 1, 2, 3 und 4 At. Wasserstoff durch Quecksilber vorkommen.

Folgende Verbindungen will ich hervorheben, besonders um zu zeigen, wie viel einfacher die Bezeichnungen durch die Annahme solcher Ammoniummoleküle werden.

Quecksilberammoniumchlorür (Hg^2Cl, NH^3, H. Rose):

$$N\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg\\Hg\end{matrix}\right\}Cl.$$

Quecksilberammoniumchlorid (schmelzbarer Präcipitat, HgCl, NH^3, Kane):

$$N\left\{\begin{matrix}H^3\\Hg\end{matrix}\right\}Cl.$$

Quecksilberammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid (2 HgCl, NH^3, Mitscherlich und H. Rose):

$$N\left\{\begin{matrix}H^3\\Hg\end{matrix}\right\}Cl + HgCl.$$

Saures schwefligsaures Quecksilberammoniumoxyd (H^3N, HO, SO^2 + HgO, SO^2, Hirzel):

$$N\left\{\begin{matrix}H^3\\Hg\end{matrix}\right\}O,\ SO^2 + HO,\ SO^2.$$

Essigsaures Quecksilberammoniumoxyd (NH^3, HgO, HO, $\bar{A}$, Hirzel)*):

$$N\left\{\begin{matrix}H^3\\Hg\end{matrix}\right\}O,\ \bar{A} + aq.\ ^{**})$$

---

*) Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniak und die Ammoniakverbindungen. Leipzig 1852.

**) Correspondirende Harnstoffverbindungen wären:

$2\ HgO + C^2H^4N^2O^2$ (Dessaignes).

$3\ HgO + C^2H^4N^2O^2$
$4\ HgO + C^2H^4N^2O^2$ } (Liebig).

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\C^2H^2NO^2\\Hg\end{matrix}\right\}O + 2,\ 3 \text{ oder } 4 \text{ Mol. } HgO;$$

ferner die von Werther beschriebene Verbindung von Harnstoff mit Quecksilberchlorid:

$C^2H^4N^2O^2 + 2\ HgCl;$

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\C^2H^2NO^2\\Hg\end{matrix}\right\}Cl + HgCl;$$

Salpetersaures Biquecksilberammoniumoxyd ($2\ HgO +$ NH^3, NO^5, Mitscherlich).

$HgH^2N + 3\ HgO, NO^5 + H^4NO, NO^5$ (Kane).

$(Hg^3N + HgO, NO^5 + 2\ HO) + (H^3N, HO, NO^5)$ (Hirzel).

$$N \begin{Bmatrix} H^2 \\ Hg^2 \end{Bmatrix} O, NO^5 + aq.$$

Biquecksilberammoniumchlorid ($HgCl, HgH^2N$, Kane, unschmelzbarer weifser Präcipitat):

$$N \begin{Bmatrix} H^2 \\ Hg^2 \end{Bmatrix} Cl.$$

Salpetersaures Triquecksilberammoniumoxyd (Mitscherlich):

$HgH^2N + 2\ HgO, NO^5$ (Kane).

$(Hg^3N + 3\ HgO, NO^5) + (H^3N, HO, NO^5)$ (Hirzel).

$$N \begin{Bmatrix} H \\ Hg^3 \end{Bmatrix} O, NO^5 + aq.$$

Neutrales weinsaures Triquecksilberammoniumoxyd (Hg^3N, $3\ HgO, \bar{T} + 2\ HO) + (NH^3, HO\bar{T}) + 2\ HO$ (Hirzel).

$$N \begin{Bmatrix} H \\ Hg^3 \end{Bmatrix} O, \bar{T} + 3\ aq.$$

Tetraquecksilberammoniumoxydhydrat ($4\ HgO, NH^3$, Plantamour, Proust, Kane):

($N^{H^2}_{Hg} + 3\ HgO + HO$, Millon), ($Hg^3N + HgO + 3\ HO$, Hirzel):

$$NHg^4O, HO + 2\ aq.$$

Tetraquecksilberammoniumjodid ($Hg^3N, HgJ + 2\ aq.$ — Rammelsberg):

$$NHg^4J + 2\ aq.$$

---

endlich die von Liebig dargestellten Verbindungen von Harnstoff und salpetersaurem Quecksilberoxyd

$2\ HgO + C^2H^4N^2O^2, NO^5$
$3\ HgO + C^2H^4N^2O^2, NO^5$
$4\ HgO + C^2H^4N^2O^2, NO^5$

$$N \begin{Bmatrix} H \\ H \\ C^2H^2NO^2 \\ Hg \end{Bmatrix} O, NO^5, \text{ mit 2, 3 oder 4 Mol. HgO}$$

Salpetersaures Tetraquecksilberammoniumoxyd (HgH^2N + 3 HgO, NO^5, Soubeiran), (Hg^3N + HgO, NO^5 + 2 HO, Hirzel):

$$NHg^4O, NO^5 + 2 \text{ aq.}$$

Schwefelsaures Tetraquecksilberammoniumoxyd (Fourcroy), (Hg, NH^2 + $[HgO]^3SO^3$, Kane), (Hg^3N + HgO, SO^3 + 2 aq., Hirzel):

$$NHg^4O, SO^3 + 2 \text{ aq.}$$

Schwefligsaures Tetraquecksilberammoniumoxyd mit schwefligsaurem Quecksilberoxyd (Hg^3N + HgO, SO^2 + 2 HO) + HgO, SO^2, Hirzel):

$$NHg^4O, SO^2 + HgO, SO^2 + 2 \text{ aq.}$$

Kohlensaures Tetraquecksilberammoniumoxyd (Hg^3N, HgO, CO^2 + 2 HO, Hirzel):

$$NHg^4O, CO^2 + 2 \text{ aq.}$$

Weinsaures Tetraquecksilberammoniumoxyd (HgO, $\bar{T}$ + 3 HgO + NH^3, Berzelius), (Hg^3N + HgO, $\bar{T}$ + 3 aq., Hirzel):

$$NHg^4O, \bar{T} + 3 \text{ aq.}$$

Dreibasisch phosphorsaures Quecksilberoxyd, in welchem 2 Mol. Quecksilberoxyd und 1 Mol. Tetraquecksilberammoniumoxyd enthalten sind (Hg^3N + $[HgO]^3PO^5$ + 2 aq., Hirzel):

$$NHg^4O, (HgO)^2, PO^5 + 2 \text{ aq.}$$

Dreibasisch arsensaures Tetraquecksilberammoniumoxyd, in welchem 1 Mol. Tetraquecksilberammoniumoxyd und 2 Mol. basisches Wasser enthalten sind, somit, nach Berzelius, ein saures arsensaures Salz (Hg^3N + HgO, AsO^5 + 2 HO, Hirzel):

$$NHg^4O, (HO)^2, AsO^5.$$

Carlsruhe, im Juli 1855.

Ueber das Caprylaldehyd;
nach *Bouis*.

Die bei Einwirkung von Kalihydrat auf Ricinölsäure entstehende flüchtige Flüssigkeit war bekanntlich von einigen Chemikern für Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$, von anderen für Oenanthylalkohol $C_{14}H_{16}O_2$ gehalten worden. In der neueren Zeit erschien die Richtigkeit der ersteren Ansicht aufser Zweifel gestellt, als Limpricht*) die Ansicht aussprach, der fragliche Körper sei überhaupt keine Alkoholart, sondern Caprylaldehyd $C_{16}H_{16}O_2$.

Bouis hat bei neueren Untersuchungen**) gefunden, dafs das Ricinusöl oder die Ricinölsäure bei Einwirkung eines Alkalihydrats je nach den Umständen Caprylalkohol oder Caprylaldehyd geben kann. Wird das Ricinusöl mit überschüssigem Aetzkali oder Aetznatron sehr rasch erhitzt, so dafs das Alkali schmilzt, so entsteht unter Wasserstoffentwickelung Caprylalkohol und im Rückstand bleibt fettsaures Salz:

$$C_{36}H_{34}O_6 + 2\,(KO,\,HO) = C_{20}H_{18}K_2O_8 + C_{16}H_{18}O_2 + 2\,H$$

Ricinölsäure — Fetts. Kali — Caprylalkohol.

Wird hingegen sehr langsam und nicht über 225 bis 230° erhitzt, so entsteht auch Caprylaldehyd, und in dem Mafse, als sich dieses bildet, enthält der Rückstand weniger Fettsäure. Das Caprylaldehyd bildet sich auch bei der Zersetzung der ricinölsauren Salze, wenn man diese gut getrocknet in kleinen Portionen der trockenen Destillation unterwirft; es entwickelt sich hierbei kein Gas und in dem Rückstand ist keine Fettsäure enthalten. Nach Bouis geht die Spaltung der Ricinölsäure unter den letzteren Umständen vor sich entsprechend der Gleichung:

$$C_{36}H_{34}O_6 = C_{16}H_{16}O_2 + C_{20}H_{18}O_4.$$

Ricinölsäure — Caprylaldehyd — Neue Säure.

Das Caprylaldehyd kann durch Verbindung mit zweifach-schwefligsauren Alkalien, Auspressen der entstehenden kry-

*) Diese Ann. XCIII, 242.

**) Compt. rend. XLI, 603.

stallinischen Verbindung, Zerlegung derselben mittelst heifsen Wassers und Wiederholen dieser Operationen rein erhalten werden. Es ist dann eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 0,818 spec. Gew. bei 19° und 171° Siedepunkt, von starkem Geruch und ätzendem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen; es brennt mit leuchtender, nicht rufsender Flamme. Es reducirt ammoniakalisches salpetersaures Silber unter Bildung eines Silberspiegels; in der Kälte scheint es keinen Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, aber erwärmt absorbirt es den Sauerstoff mit Heftigkeit; Salpetersäure wirkt lebhaft auf dasselbe ein; durch Kali wird es zu einer braunen, zähen, nicht flüchtigen Substanz.

Ueber künstlichen Ultramarin;

von *C. Stölzel.*

Das schöne blaue Ultramarin gehörte früher zu den kostbarsten Farbmaterialien, denn man hatte nur in dem Lasursteine, der den Edelsteinen gleich geschätzt war, das Rohmaterial dazu. Daher beschäftigte man sich bald mit Versuchen, künstlich dieses Naturproduct herzustellen, und es giebt der Ultramarin ein glänzendes Beispiel dafür, wie es mit Hülfe wissenschaftlich-chemischer Forschungen der Technik gelungen ist, ein Product, welches früher nur dem höchsten Luxus diente, für das alltägliche Leben zugänglich zu machen, indem es jetzt möglich ist, 1 Centner Ultramarin für denselben Preis zu liefern, der vor kaum fünfzig Jahren für eine Unze bezahlt werden mufste.

Schon Haudiquer de Blancourt wollte 1700 die künstliche Bereitung der Farbe kennen, ohne dafs er Näheres

darüber angegeben hätte, 1758 machte Marggraff einzelne Versuche darüber bekannt, Clement und Desormes waren indessen die ersten, welche 1806 durch genauere chemische Analyse die Natur des Lasursteins bestimmter bezeichneten. Eine von Tassaert in einem Natronofen zu St. Gobin gemachte, später durch Kuhlmann bei der Calcination des schwefelsauren Natrons mehrfach wiederholte Beobachtung der Bildung einer blauen Farbe liefs Vauquelin darin eine künstliche Ultramarinbildung erkennen, und es gab diefs Anlafs zur Aussetzung eines Preises von 6000 Fr. durch die Société d'encouragement auf die künstliche Nachbildung des Ultramarins, der 1828 Guimet zu Toulouse zuerkannt wurde. Es brachte dieser Techniker bekanntlich lange Zeit ausschliefslich eine ausgezeichnete Farbe zu hohen Preisen in den Handel, während andererseits auch der deutsche Chemiker Gmelin zu Tübingen gleichzeitig ein Verfahren zur Anfertigung derselben veröffentlichte.

Seit jener Zeit ist dieser Gegenstand sowohl in wissenschaftlicher Hinsicht durch Robiquet, Tiremon, Elsner, Winterfeld, Prückner, Brunner, Büchner*), Dippel, als auch in technischer Beziehung durch Fabrikanlagen zu Wermelskirchen, Nürnberg, Meifsen und später an vielen andern Orten ausgebeutet worden, und es kann danach nunmehr die Erzeugung künstlichen Ultramarins überhaupt in keiner Weise mehr als ein Geheimnifs angesehen werden. — Trotzdem ist die wissenschaftliche Frage über den Vorgang dabei noch nicht zur Genüge beantwortet, und es ist eigentlich bis jetzt nur der Einflufs des einen oder andern Körpers bei der Ultramarinbildung erörtert, ohne dafs es gelungen wäre, durch genauere chemische Formeln dieselbe im Ganzen zu bestimmen. Es erklärt sich diefs durch die verschiedenen

*) Dingler's polyt. Journ. L, LXXXIII, LXXXIV, XCIV, C, CXXXIV.

Processe, welche dabei gleichzeitig mit einander vorgehen, durch die leichte Zersetzbarkeit des Materials, sobald man zum Zweck der Analyse Lösungsmittel in Anwendung zu bringen sucht, und durch die ungenügende Kenntnifs, die wir von den Verbindungen des Schwefels und den Polythionsäuren mit den Alkalien besitzen.

Durch mehrfache Untersuchungen, welche ich in den letzten Jahren sowohl mit den für die Ultramarinfabrikation nöthigen Rohrmaterialien, als auch mit aus dem Rauh- und Feinbrande hervorgegangenen Farben auszuführen hatte, wurde ich wiederholt auf die Frage von dem Grund der blauen Färbung des Ultramarins geführt, und da ich durch die Gefälligkeit der hiesigen Fabrik nicht blofs fertige blaue Farbe, sondern auch die bei Bereitung der letzteren häufig auftretenden Zwischenproducte von rothem und grünem Ultramarin erhielt, so veranlafste mich diefs, eines Theils genaue Analysen zunächst von grünem und blauem Ultramarin auszuführen, andern Theils das Verhalten der letzteren gegen verschiedene chemische Agentien kennen zu lernen.

I. Analyse von blauem und grünem Ultramarin.

A. *Qualitative Bestimmung.*

Bei der qualitativen Prüfung des grünen und blauen Ultramarins, welche aus Sulfat (schwefelsaurem Natron) bereitet waren, fand ich in beiden aufser Kieselsäure, Thonerde, Natron und Schwefel, welche die Hauptbestandtheile bilden, nicht unbedeutende Mengen von Eisen, Kalk und Chlor, sodann Spuren von Magnesia, Kali und Phosphorsäure, letztere durch molybdänsaures Ammoniak nachweisbar. Es ist bekanntlich immer noch eine Streitfrage, ob aufser den zuerst genannten vier Körpern auch das Eisen wesentlich ist, oder nicht. Durch die bei der Fabrikation angewandten Materialien,

namentlich den Thon und die Kohle (häufig Steinkohle), erklärt es sich, dafs auch Eisen als ein nie fehlender Bestandtheil in die Farbe mit übergeht; mit Ausnahme der von Clement und Desormes, dann von Gmelin veröffentlichten Analysen des natürlichen Ultramarins weisen alle anderen des Lasursteins, künstlichen oder natürlichen Ultramarins diesen Bestandtheil nach. Auch von mir geprüfte verschiedene Sorten zeigten alle Eisengestalt, wenn auch häufig in äufserst geringen, nur durch Blutlaugensalz durch eine schwache blaue Färbung nachweisbaren Mengen. Einige Vorschriften für Utramarinbereitung verlangen besonderen Zusatz von Eisenvitriol (Winterfeld und Prückner); Elsner stellte ausführliche Versuche darüber an, zeigte, wie bei Zusammenmischung der verschiedenen Materialien nach der Gmelin'schen Vorschrift nur mit eisenhaltigen Materialien die gewünschte Farbe zu erhalten war. — Brunner legt im Gegentheil auf den Eisengehalt kein Gewicht; aufser Holzkohlen wandte er nur besonders dazu bereitete eisenfreie Materialien an und erhielt daraus ein aus gewöhnlichen eisenhaltigen Materialien bereitetem gleiches Präparat. — Gewifs ist es, dafs viele Fabrikanten bei Mengung der Materialien nur insofern auf den Eisengehalt Rücksicht nehmen, als sie im Gegentheile möglichst eisenfreien Thon anwenden, und es hat etwas Gezwungenes, anzunehmen, dafs der in ihren Materialien zufällige geringe Eisengehalt ihnen gerade immer zu einer guten Farbe verhelfen soll. Bei den widersprechenden Ansichten ist diefs ein Punkt, der wiederholte Prüfung verdient und mit dem ich mich eben noch beschäftige.

Manche Fabriken geben aufser den oben angedeuteten Bestandtheilen von Thon, Soda und Schwefel oder Glaubersalz und Kohle, sei es um ein Product von schöneren Nuancen, oder von mehr Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, oder von gröfserer Feinheit für Druck und Anstrich zu erzielen, be-

sondere Zusätze vor oder nach dem Brennen, abgesehen von solchen, die als Fälschungen zu bezeichnen wären, und man hat diesen Umstand sorgfältig bei der Analyse zu berücksichtigen. Anstatt Stein- oder Holzkohlen wird der Mischung zuweilen Harz beigefügt, wovon noch einzelne, wenn auch durch die Hitze veränderte Theile in der fertigen Farbe sich vorfinden können. Aus einer mir vorliegenden kleinen Probe eines Ultramarins liefs sich nach Ausziehen mit Wasser durch Aether Fett abscheiden. Es hinterliefs derselbe ölige Tropfen, welche auf Papier Fettflecken zeigten und auf Platinblech wie eine Nitroverbindung, oder als ob der organischen Substanz Salpeter beigemischt sei, verpufften. Die aus hiesiger Fabrik stammenden grünen und blauen Farben zeigten sich bei genauerer Prüfung frei von derartigen aufsergewöhnlichen Bestandtheilen.

B. *Quantitative Bestimmung.*

1. *Blauer Ultramarin.* — Die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile geschah in mehreren Portionen; eine erste wurde für Kieselsäure, Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Natron verwendet, eine zweite für Eisen, eine dritte für den nicht als Schwefelsäure vorhandenen Schwefel, eine vierte für Chlor.

a. Für die zuerst genannten Körper geschah die Lösung des Ultramarins in Salzsäure, welche dasselbe unter reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel und Kieselsäure vollständig zersetzte, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugte. Die Kieselsäure wurde abgeschieden, dann Schwefelsäure, Thonerde mit Eisenoxyd und schliefslich der Kalk in bekannter Weise gefällt, das Natron als schwefelsaures Salz bestimmt.

b. Da bei der geringen Menge des Eisens gegen die Thonerde die gewöhnlichen Trennungsmethoden mir keine

befriedigenden Resultate lieferten, so ermittelte ich in einer besonderen Portion in dem Thonerde und Eisenoxyd gemeinsam enthaltenden Niederschlage letzteres durch Titriren mit übermangansaurem Kali mittelst einer in $\frac{1}{10}$ Cubikcentimeter getheilten Mohr'schen Pipette mit Quetschhahnschlufs am oberen Ende.

c. Zur Bestimmung des Schwefels versuchte ich anfänglich die Oxydation desselben zu Schwefelsäure durch Zusammenschmelzen des Ultramarins mit Kochsalz, Soda und Salpeter zu bewirken; indessen findet eines Theils die Zersetzung sehr langsam statt und selbst nach mehrstündiger Operation war die Masse an einzelnen Stellen noch bläulich gefärbt, anderen Theils werden durch das leichte Emporsteigen derselben gerne Theilchen nach dem Rande des Tiegels geführt und entgehen dann der Zersetzung. Es wurde defshalb der Ultramarin in einem geräumigen Kolben mit heifsem Königswasser übergossen, rasch verkorkt längere Zeit stehen gelassen, bis vollständige Zersetzung des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs eingetreten sein mufste, dann digerirt, bis die ausgeschiedene Kieselsäure ganz durchsichtig gallertartig geworden und sämmtlicher ausgeschiedener Schwefel verschwunden war, wovon ich mich durch Prüfung der Kieselsäure vor dem Löthrohre später überzeugte, und schliefslich die gebildete Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt.

d. Das Chlor bestimmte ich, indem ich eine weitere Portion mit Salpetersäure bei gelinder Wärme längere Zeit digerirte und die stark saure Lösung nach Filtration der Kieselsäure mit salpetersaurem Silberoxyd fällte.

Es ergab sich danach als Zusammensetzung des blauen Ultramarins aus hiesiger Fabrik folgendes Resultat :

Al_2O_3 . .	31,18 pC.		
Fe . .	0,50 „	(Fe_2O_3	0,71)
CaO . .	0,44 „		
Na . .	11,10 „	(NaO	14,96)
SiO_3 . . .	38,11 „		
SO_3 . .	3,54 „		
S . .	4,52 „		
Cl . .	0,91 „		
MgO, KaO, PO_5	Spuren		
	90,30		97,08
O . .	9,70		2,92
	100,00		100,00.

Da mir sorgfältig angestellte Analysen des blauen Ultramarins bei Berechnung von Eisen und Natrium als solche ein Deficit von nahe 10 pC., bei Berechnung dieser Körper als Oxyde immerhin noch ein Deficit von 3 pC. ergaben, so veranlafste mich diefs vor Allem, etwaigen sonstigen Beimengungen nachzuspüren, die mir, sowie anderen Analytikern früher entgangen sein konnten. Ich untersuchte z. B. wiederholt auf Beimengungen von organischen Materien, wie Harz, Fett u. dergl., indem ich mit Wasser, Alkohol und Aether die Farbe behandelte, doch enthielt die Farbe nichts davon; dann auf Kohlensäure, indem ich eine Portion der Farbe mit Schwefelsäure zersetzte, die Gase zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus denselben durch mehrere Fläschchen mit Kupferchloridlösung leitete und über Wasser die noch entweichenden Gasblasen auffing. Es zeigten sich dieselben als aus dem Apparat ausgetriebene Luft, während mittelst Kalkwassers keine Spur Kohlensäure nachweisbar war. Bei Bestimmung des Schwefels durch Oxydation mit Königswasser können leicht durch Entweichen von Schwefelwasserstoff, wenn man nicht rasch genug verfährt, Verluste eintreten; indessen erhielt ich bei mehreren Analysen desselben Ultra-

marins ganz constante Resultate und stets denselben Procentgehalt an Schwefel.

Nach alle dem unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs das bei der Analyse an 100 Fehlende Sauerstoff ist, den man sich freilich in gar mannichfacher Weise mit Natrium, Eisen oder Schwefel verbunden denken kann, während die Analyse unmittelbar gar keine Anhaltspunkte über die Verbindungsweise giebt.

2. *Grüner Ultramarin.* — Nach demselben Verfahren analysirte ich einen schönen grünen Ultramarin aus hiesiger Fabrik, der wegen dieses Products auf der Münchener Industrieausstellung der Preis zuerkannt wurde. Bei der Fabrikation des blauen Ultramarins entsteht bekanntlich durch das erste Brennen ein Product, welches mehr oder weniger einen Stich in das Grüne zeigt und erst durch weiteres Brennen mit Schwefel die reine blaue Farbe annimmt. Geschieht das Brennen der Masse nicht auf Heerden, sondern in Töpfen, so nimmt der Kern derselben mitunter eine besonders schöne grüne (ausnahmsweise auch eine rothe) Farbe an und es können die so gefärbten Stücke sortirt und besonders auf Grün verarbeitet werden, welches, wenn auch nicht so glänzend wie die grünen Kupferfarben, doch immerhin als ein nicht giftiger Körper in vielen Ländern zu Tapetendruck u. s. w. ausgedehnte Anwendung finden könnte, sofern es den Ultramarinfabrikanten gelänge, in sicherer Weise und nicht etwa mehr durch einen günstigen Zufall bestimmte schöne Nuancen herzustellen.

Während die über *blaues* Ultramarin veröffentlichten Analysen wesentlich von einander abweichen, zeigt die von mir angestellte Analyse des *grünen* Ultramarins in den Hauptbestandtheilen eine ziemlich nahe Uebereinstimmung mit einer früher von Elsner veröffentlichten, obgleich beiden Untersuchungen Farben aus ganz verschiedenen Fabriken zu Grunde

liegen; auch ergiebt sich bei beiden, sofern in meiner Analyse wie bei Elsner Eisen und Natrium als Oxyde berechnet werden, ein nahezu gleicher Ueberschufs der Summe der Bestandtheile über 100, nämlich 1,3 und 1,7 pC.

Als Zusammensetzung des grünen Ultramarins wurde gefunden:

	Stölzel		Elsner
Al_2O_3 . .	30,11 pC.		30,00
Fe . .	0,49 „	(Fe_2O_3 0,7 pC.)	0,90 Fe_2O_3
Ca . .	0,45 „		—
Na . .	19,09 „	(NaO 25,73 „)	25,50 NaO
SiO_3 . .	37,46 „		39,90
SO_3 . .	0,76 „		0,40
S . .	6,08 „		4,60
Cl . .	0,37 „		—
MgO, KaO, PO_5	Spuren		—
	94,81	101,66	101,30
O . .	5,19		
	100,00.		

Daraus scheint hervorzugehen, dafs der grüne Ultramarin einer bestimmten chemischen Verbindung entspricht, während im blauen manche Bestandtheile, besonders Kieselsäure und Thonerde, in wechselnden Verhältnissen sich vorfinden, so dafs der eigentlichen chemischen Verbindung, welche dieser Farbe zu Grunde liegt, häufig ein Ueberschufs des einen oder andern Bestandtheils beigemengt ist.

Vergleicht man die oben angegebene Zusammensetzung des grünen und blauen Ultramarins mit einander, was um so zulässiger erscheint, als beide Farben, aus gleicher Fabrik stammend, durch dasselbe Verfahren, aus denselben Rohmaterialien gewonnen wurden, so findet sich hier, wie bei Vergleichung der Elsner'schen Analysen von grünem und

blauem Ultramarin *) : während die übrigen wesentlichen Bestandtheile in beiden Ultramarinfarben gleich bleiben, nimmt bei Verwandlung des grünen Ultramarins in blaues die absolute Menge des Schwefels und Natriums ab, es vermehrt sich aber die relative Menge des Schwefels gegen das Natrium, die Menge der Schwefelsäure und zugleich findet Sauerstoffaufnahme statt. Letztere ist als wesentlich für Bildung des blauen Ultramarins zu betonen. Bereits die von Prückner und Brunner angestellten Untersuchungen**) deuten mit Bestimmtheit darauf hin, dafs ein gewisser Luftzutritt zur Bildung der blauen Farbe nöthig ist. Prückner schreibt vor, das Glühen der Ultramarinmasse in einer Muffel unter Umrühren vorzunehmen und den Zutritt der Luft nicht zu hindern; Brunner fand weder wiederholtes Zufügen von Schwefel, noch auch von Schwefelleber und Erhitzen allein geeignet, einem blassen, nach Gmelin's Vorschrift gefertigten Ultramarin eine lebhafte Farbe zu ertheilen, sondern erst ein langsames Abbrennen des Schwefels auf demselben. Dasselbe bestätigen die in der Technik vorkommenden Erscheinungen und Verfahrungsarten. Wird das Brennen des Ultramarins in Töpfen von porösem Thon vorgenommen, so ist niemals der ganze Inhalt gleichmäfsig blau gefärbt, sondern es lassen sich immer zwei Farben, mitunter sogar drei und vier unterscheiden, in welchen die Uebergangsstufen, welche die Masse bis zum Blau zu durchlaufen hat, gleichsam fixirt sind, deren Entstehen in der Praxis als ein Fehler bezeichnet werden mufs, die aber für die Theorie der Ultramarinbildung vorzugsweise interessant sind. Man bemerkt zuweilen im Innern des Topfes einen rothen, durch Luft und Wasser sehr veränder-

---

*) Elsner fand den blauen Ultramarin zusammengesetzt aus : 29,5 pC Al_2O_3, 1,0 Fe_2O_3, 23,0 NaO, 40,0 SiO_3, 3,4 SO_3, 4,0 S.

**) Dingler's polyt. Journ. XCIV, 400; C, 266.

lichen Kern; an diesen lagert sich eine grüne Masse, welche weiter nach der Aufsenwand und der Oberfläche des Tiegels durch Blaugrün zu schönem Blau übergeht, bei zu starker Feuerung und zu starkem Luftzutritte überzogen mit einer weifsen Schichte. Also gerade da, wo die poröse Tiegelmasse und die lose Bedeckung des Tiegels, sowie der Zwischenraum, welcher durch Zusammensintern der Ultramarinmasse zwischen dieser und den Tiegelwänden entsteht, einen Zutritt der Luft ermöglicht, welche immer in beschränkter Menge in das Innere des Ofens gelangen kann, zeigt sich auch am entschiedensten die blaue Färbung. — Eine weitere Erscheinung, die darauf hindeutet, wie Aufnahme von Sauerstoff eine wesentliche Rolle bei Bildung des blauen Ultramarins spielt, ist die, dafs beim Entleeren der Töpfe, sobald die grüne Masse derselben an die Luft kommt, häufig ein plötzlicher Uebergang des Grün in Blau stattfindet. Die Ultramarinmasse ist durch das in derselben enthaltene Schwefelnatrium oft ein vollständiger Pyrophor geworden, der an die Luft gebracht unter Entwickelung von schwefliger Säure verglimmt, wobei ohne sonstiges Zuthun die grüne Farbe rasch sich in schönes Blau umwandelt. — Auch bei dem sogenannten Feinbrennen, welches vorgenommen wird, um die Farbe aus einem Rohproducte in die eigentliche verkäufliche Masse von schönster Nuance überzuführen, läfst man den Sauerstoff der Luft mitwirken, indem man den Rohultramarin mit Schwefelblumen gemengt erhitzt und letztere bei langsamem Zutritt von Luft und bei möglichst niedriger Temperatur abbrennt.

Werfen wir einen genaueren Blick auf die oben angeführte Analyse von blauem Ultramarin, so ergiebt sich, aufser dafs Sauerstoff überhaupt in die Verbindung eintritt, als weitere wichtige Folge, dafs die Sauerstoffaufnahme, wenn nicht ganz, doch gewifs theilweise, unter den Bestandtheilen den

Schwefel treffen mufs, und dafs nicht aller Schwefel, den die procentische Zusammensetzung nachweist, in Form von Schwefelsäure oder in Verbindung mit einem Metalle vorhanden sein kann. Angenommen sämmtliches Natrium sei als Natron vorhanden, was in der Wirklichkeit keinenfalls statt hat, so würden immerhin mit Schwefel noch 3 pC. Sauerstoff in anderer Weise denn als Schwefelsäure in Verbindung gedacht werden müssen, da kein sonstiger Bestandtheil denselben beanspruchen konnte. Die früher angestellten Analysen des Lasursteins, daraus gefertigten Ultramarins, oder künstichen Ultramarins von Klaproth, Gmelin, Varrentrapp, Clement u. Desormes, Brunner, zeigen alle gleichmäfsig einen Verlust von mehreren Procenten, selbst wenn alle Bestandtheile aufser dem nicht als Schwefelsäure sich vorfindenden Schwefel als mit Sauerstoff verbunden berechnet werden. Man hat seither fast allgemein angenommen, dafs Einfach- oder Mehrfach-Schwefelnatrium die alleinige, oder wenigstens besonders mitwirkende Ursache der blauen Färbung des Ultramarins sei, indem man vorzugsweise die Erscheinung in das Auge fafste, dafs der Ultramarin mit starken Säuren übergossen unter Ausscheidung von Schwefel und reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff seine Farbe verliert, man hat den Unterschied von grünem und blauem Ultramarin nur im gröfseren Schwefelgehalt des letzteren finden wollen und die Erscheinung, dafs grüner Ultramarin schon durch Erhitzen bei Luftzutritt in blauen übergeht, dadurch zu erklären gesucht, dafs Schwefelnatrium mit Kieselsäure kieselsaures Natron und eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums bilde; indessen geht aus dem oben Erwähnten mit Bestimmtheit hervor, dafs eine schwefligsaure oder polythionsaure Verbindung des Natrons, sei es mit oder ohne Zuthun des Eisens, die Färbung bedingen kann und wahrscheinlich bedingt.

Wenn zu Schwefelnatrium Luft zutritt, oder schwefelsaure Salze zugleich mit Schwefel erhitzt werden, wie es bei der Fabrikation des Ultramarins stattfindet, so müssen nothwendiger Weise schwefligsaure und polythionsaure, namentlich unterschwefligsaure Verbindungen entstehen; trotzdem hat man deren Gegenwart seither bei den Untersuchungen ganz ignorirt und immer nur auf das Schwefelnatrium Gewicht gelegt, ohne weiter nachzuweisen, in welcher in Wasser unlöslichen Verbindung dasselbe vorhanden sein soll.

II. Verhalten des Ultramarins bei verschiedenen chemischen Einwirkungen.

Um weitere Aufschlüsse über die Art und Weise der Zusammensetzung des Ultramarins zu erhalten, untersuchte ich sodann das Verhalten des grünen und blauen Ultramarins bei verschiedenen chemischen Einwirkungen, indem ich mir namentlich davon Kenntnifs verschaffen wollte, durch welche Einflüsse beide Farben in einander übergeführt werden können. Die von mir gemachten Beobachtungen beziehen sich zunächst nur auf ein bestimmtes Fabrikat und können um defswillen nur im Ganzen Anspruch auf allgemeine Gültigkeit haben, während in anderer Weise mit anderen Rohmaterialien, oder nach anderer Fabrikationsmethode hergestellte Farben im Einzelnen kleine Abweichungen zeigen werden. Es ist beispielsweise die Widerstandsfähigkeit der Ultramarine gegen Säuren je nach ihrer Güte sehr verschieden, und so wie hier müssen sich auch bei anderen Einwirkungen Verschiedenheiten kund geben.

1. Was das Verhalten des *blauen Ultramarins in der Hitze bei Abschlufs von Luft* anlangt, so ist zunächst schon aus der Fabrikationsweise desselben, bei welcher die Rohmasse der Rothgluth ausgesetzt wird, ersichtlich, dafs wir es

mit einer Farbe von einer gewissen Feuerbeständigkeit zu thun haben; man würde indessen irren, wenn man dieselbe als immer jeden Hitzgrad aushaltend ansehen wollte. Blauer Ultramarin in einem gut bedeckten Platintiegel über der Berzelius'schen Lampe zwei Stunden lang in starker Rothgluth erhalten, wurde blässer und schliefslich fast ganz weifs, nachdem der bedeckte Tiegel in einem Thontiegel eingeschlossen weitere zwei Stunden einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt war. Die so erhaltene Masse entwickelt mit Salzsäure keine Spur von Schwefelwasserstoff mehr, dagegen in reichlicher Menge schweflige Säure. — Als ich eine kleine Probe blauen Ultramarins in einem Platinschiffchen in einer an einem Ende geschlossenen Verbrennungsröhre stark erhitzte, zeigte sich an den kälteren Theilen der letzteren im Anfang ein Anflug von Schwefel und später einige Tropfen, die sich als Schwefelsäure zu erkennen gaben. Es kann hier offenbar die feuerbeständige Kieselsäure bei verstärkter Hitze zersetzend wirken, und zwar um so energischer, wenn die Farbe einen Ueberschufs derselben in ungebundenem Zustande enthalten sollte, daher denn auch der Ultramarin in der Porcellanmalerei als Scharffeuerfarbe nicht leicht jemals Anwendung finden dürfte, noch weniger als Muffelfarbe, wobei viele als Flufsmittel angewandte Materialien ihn stark verändern würden.

Wurde *grüner Ultramarin* bei bedecktem Tiegel in gleicher Weise einer starken Rothgluth ausgesetzt, so ging er schliefslich in eine dunkelblaune Farbe mit einem schwachen Stiche in Grün über; diese zeigte aber eine solche Beständigkeit, dafs selbst durch mehrstündiges heftiges Feuer keine Veränderung wahrnehmbar war. — Salzsäure entwickelte daraus Schwefelwasserstoff.

2. Eine raschere Umwandlung erleiden blauer und grüner Ultramarin bei höheren Hitzgraden unter Mitwirkung von

Luft, Sauerstoff oder *Oxydationsmitteln* überhaupt. Schon bei der Fabrikation im Grofsen ist es eine bekannte Erfahrung, dafs durch zu starkes Feuern ein Verbrennen der Farbe eintreten kann, welches sich zunächst immer an der Oberfläche derselben zeigt, also da, wo Luft Zutritt hat.

Um das Verhalten des *blauen Ultramarins* in der Hitze gegen *Sauerstoff* kennen zu lernen, wurde eine kleine Menge davon in einem Platinschiffchen in eine Porcellanröhre gebracht, diese der starken Rothgluth ausgesetzt und ein langsamer Strom reinen, durch Chlorcalcium getrockneten Sauerstoffgases durchgeleitet. Die Masse, allmälig heller werdend, wurde schliefslich nach zwei Stunden lang fortgesetzter Operation durchgängig weifs. — Blauer Ultramarin, mit der Hälfte *Salpeter* versetzt und über der Berzelius'schen Lampe erhitzt, nahm eine lebhaftere Farbe von schönem Glanze an, bei vermehrtem Salpeterzusatze geschmolzen trat vollständige Entfärbung ein. Die anfänglich erhaltene erhöhte Farbe war nicht mit einer Erhöhung des inneren Farbenwerthes, d. h. der Deckkraft verknüpft gewesen, denn nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen der Probe blieb eine dem ursprünglich angewandten Materiale gleiche Farbe zurück. — Es sei hier beiläufig erwähnt, dafs wohl wenig Farben durch äufseres Ansehen so verführen können, wie gerade der Ultramarin; es steht das Deckvermögen desselben mit der äufseren Nuance keineswegs in unmittelbarem Zusammenhange. Letztere wird wesentlich durch die mechanische Zertheilung der einzelnen Theilchen bestimmt, feines Malen allein kann die Nuance um mehrere Nummern herabbringen. Daher verschafft sich der Praktiker vor Allem dadurch ein Urtheil über Deckkraft von Ultramarin, dafs er eine kleine Menge des letzteren mit etwa dem acht- bis zehnfachen Bleiweifs oder Lenzin (feinem Thon) zusammenreibt und die Farbe

betrachtet, welche der Ultramarin diesem Gemische zu ertheilen im Stande ist.

Unter gleichen Verhältnissen erwartete ich durch *chlorsaures Kali*, welches so reichlich Sauerstoff entwickelt, eine noch raschere Entfärbung des blauen Ultramarins; indessen zeigte sich bei niederen Temperaturen, in denen das chlorsaure Kali theilweise in die überchlorsaure Verbindung übergeht, keine wesentliche Veränderung; erst als eine Probe bei gesteigerter Hitze in einem Tiegel eingeschlossen so weit erhitzt wurde, dafs sie schliefslich vollständig zusammengeschmolzen war, war dieselbe in eine Masse von hübscher hellrosenrother Farbe verwandelt.

Wurde *grüner Ultramarin* in der Weise, wie eben vom blauen angeführt, der Wirkung des *Sauerstoffgases* ausgesetzt, so ging derselbe zunächst in einen blaugrünen, dann, indem die grüne Farbe mehr und mehr zurücktrat, nach drei Stunden lang fortgesetzter Operation in einen schön dunkelblau gefärbten Körper über, der schliefslich die oben vom blauen Ultramarin angegebene Veränderung erlitt, d. h. sich gänzlich entfärbte. — Ebenso führte *chlorsaures Kali*, welches bei niederen Hitzgraden den grünen Ultramarin unverändert liefs, denselben in höheren durch Blau in Weifs über; mit *Salpeter* geschmolzen zeigte sich eine rasche Verwandlung der Farbe durch Gelb in Weifs.

3. Sowie den Einflufs von Oxydationsmitteln einerseits, beobachtete ich sodann den *reducirender Gase*, nämlich von *schwefliger Säure* und *Wasserstoff*, andererseits. Erstere, aus Kupfer und Schwefelsäure entwickelt, durch eine Waschflasche, dann durch eine Chlorcalciumröhre gehend und danach vollständig frei von Schwefelsäure befunden, leitete ich über den blauen Ultramarin, welcher mit einem Platinschiffchen in eine Porcellanröhre eingeschoben und darin in Roth-

gluth erhalten wurde. Die Farbe desselben nahm allmälig ab, verschwand aber erst nach mehrstündiger Operation gänzlich. — Viel rascher und am stärksten unter den angewandten Gasen wirkte Wasserstoff. Leitet man dasselbe in getrocknetem Zustande über in einer Kugelröhre befindlichen, schwach erhitzten blauen Ultramarin, so nimmt die Farbe des letzteren rasch ab, es entweicht Schwefel und Schwefelwasserstoff in ansehnlicher Menge; bei stärkerer Erhitzung des Ultramarins in einer Porcellanröhre verwandelt sich derselbe durch Wasserstoff mit Leichtigkeit in eine thongraue Masse, welche mit Salzsäure übergossen reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt und vor dem Löthrohre in der Oxydationsflamme wieder sogleich eine schön grüne, dann blaue Farbe annimmt, während die reine Reductionsflamme sie unverändert läfst.

Grüner Ultramarin lieferte mit den beiden genannten Gasen in gleicher Weise behandelt Endproducte von demselben Ansehen, nur findet auch hier ein ähnlicher Farbenübergang statt, wie er sich bei Einwirkung von Hitze allein oder unter Mithülfe von Sauerstoff bemerklich macht; durch schweflige Säure erscheint allmälig ein schönes Blau als Zwischenfarbe, durch Wasserstoff geht grüner Ultramarin ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff in eine blafsblaue, dann thongraue Masse über, welche gegen Salzsäure und vor dem Löthrohre dasselbe Verhalten zeigt, wie der aus blauem Ultramarin unter gleichen Verhältnissen dargestellte Körper.

4. Am raschesten greifen *starke Säuren* in die Zusammensetzung der Ultramarine ein. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, selbst Essigsäure, dann Chlor zerstören schnell das beste Fabrikat, und es zieht gerade dieser Umstand der Anwendung desselben in der Technik enge Schranken. Aehnlich wirken auch starke Basen, z. B. festes Natron oder Kali, wenn sie durch gelinde Wärme unterstützt werden. Blauer und grüner Ultramarin mit Kali-, Natronlauge oder Ammoniak-

flüssigkeit versetzt, zeigen Tage lang damit in Berührung, selbst damit gekocht, keine Farbenveränderung; bringt man dagegen dieselben in einen kleinen Tiegel, befeuchtet mit Kali- oder Natronlauge und verdampft das Wasser bei schwachwer Flamme, so findet ein interessanter Farbenwechsel statt. Blauer Ultramarin verwandelt sich am Rande des Tiegels in eine grüne, dann röthliche, grüner Ultramarin unmittelbar in eine röthliche Masse, welche Zwischenproducte aber aufserordentlich leicht veränderlich sind und rasch weifs werden, so wie der ganze Tiegelinhalt überhaupt, wenn man stärker erhitzt. — Einzelne kleine Mengen rothen Ultramarins von besonders schöner zinnober- und purpurrother Färbung darzustellen gelang mir in einer anderen Weise, indem ich mit blauem oder grünem Ultramarin in einem kleinen Tiegel Stückchen von Kalium oder Natrium zusammenbrachte und schwach erwärmte. Es trat eine kleine Verpuffung ein. Da wo die Farbe mit Kalium und Natrium unmittelbar in Berührung gewesen war, hatte sie sich in eine weifse Masse verwandelt, während die entfernter liegenden Theilchen eine lebhaft rothe, bei längerem Liegen an der Luft vergängliche Farbe zeigten.

Die Veränderungen, welche grüner und blauer Ultramarin unter verschiedenen Verhältnissen erfuhren, lassen sich schliefslich in folgender Weise zusammenfassen:

1) Der blaue Ultramarin zeigte bei Abschlufs von Luft eine verschiedene Feuerbeständigkeit; bei höheren Temperaturen verlor der ursprünglich blaue Ultramarin seine Farbe, unter Zurücklassung einer mit Salzsäure schweflige Säure entwickelnden Masse; durch Erhitzen von grünem Ultramarin erhaltener blauer Ultramarin dagegen blieb unverändert und entwickelte mit Salzsäure noch Schwefelwasserstoff.

2) Luft, Sauerstoff, chlorsaures Kali, Salpeter, schweflige Säure, Wasserstoff (am leichtesten unter ihnen Salpeter und

Wasserstoff) zerstörten die Farbe beider Ultramarine in höherer Temperatur, festes Kali und Natron bei gelinder Hitze, starke Säuren und Chlor schon in der Kälte.

3) Wasserstoff entwickelte in der Hitze aus blauem Ultramarin Schwefelwasserstoff, aus grünem dagegen nicht, und hinterliefs bei beiden thongraue, in der Oxydationsflamme des Löthrohrs sich leicht grün und sodann blau färbende Massen.

4) Festes Kali und Natron, noch deutlicher Kalium und Natrium, führten beide Ultramarine bei schwachem Erwärmen theilweise in rothen Ultramarin über.

5) Der grüne Ultramarin, sofern nicht energische Reagentien, wie Wasserstoff, starke Säuren, feste Alkalien auf ihn einwirkten, hatte die Neigung, bei höherer Temperatur stets in blauen überzugehen.

Die von mir begonnene Untersuchung habe ich auch in anderer Richtung bereits fortgesetzt und hoffe später weitere Mittheilungen darüber machen zu können.

Kaiserslautern im September 1855.

Ueber die Zusammensetzung des Knallquecksilbers, sowie einiger Zersetzungsproducte desselben; nach *Léon Schischkoff* *).

Schischkoff hat über die Zusammensetzung und einige Zersetzungsproducte des Knallquecksilbers gearbeitet, und unter letzteren namentlich auch die Säure aufgefunden und untersucht, welche Liebig (diese Annalen XCV, 282) als Fulminursäure beschrieben **) hat.

---

*) Im Auszug aus Petersb. Acad. Bull. XIV, 97 (ausgegeben am 5. August 1855).

**) Herr Schischkoff schrieb mir unter dem Datum : St. Petersburg, 8. September 1855 bei Gelegenheit der Uebersendung eines Ab-

Das aus einer Zündhütchenfabrik als graue krystallinische Masse erhaltene Knallquecksilber liefs sich von einer geringen Beimischung von oxalsaurem Quecksilberoxydul leicht durch Schlämmen befreien, und erschien dann unter dem Mikroscop in Form kleiner halbdurchsichtiger rhombischer Octaëder mit Endflächen. Die Zusammensetzung (zur Bestimmung des Quecksilbergehalts wurde das Knallquecksilber in einer Röhre mit Aetzkalk geglüht, zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Stickstoffgehalts mit Kupferoxyd gemischt verbrannt; Bildung von Wasser war hierbei nicht wahrzunehmen) stimmte mit der Formel $C_4N_2Hg_2O_4$:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	8,45	8,48	
Stickstoff	9,86	9,92	
Quecksilber	70,42	70,08	70,58
Sauerstoff	11,27	—	
	100,00.		

Die Zusammensetzung des Knallquecksilbers, wie es in Folge der Reaction von Weingeist auf eine Lösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure erhalten wird, entspricht somit ganz der des Knallsilbers. — Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man das Knallquecksilber in weifsen oder schwach-gelblichen seideglänzenden Nadeln,

drucks seiner Arbeit Folgendes : »Nachdem ich vor zwei Monaten einen Theil meiner Untersuchungen über das Knallquecksilber der Academie in St. Petersburg übergeben hatte, erhielt ich durch die Allgemeine Zeitung eine Notiz über Ihre Entdeckung einer neuen, der Cyansäure isomeren Säure. Da ich zu denselben Resultaten gekommen bin, so nehme ich mir die Freiheit, Ihnen meinen Artikel zu übersenden, indem ich glaube, dafs Ihnen dadurch vielleicht einige Stunden Arbeit erspart werden dürften«. Meine Untersuchungen über die Fulminursäure wurden bei Gelegenheit meiner Vorlesung, in welcher ich die Darstellung und die Eigenschaften des Knallquecksilbers zu beschreiben hatte, in der Mitte Mais begonnen und gegen Ende Juni beendigt.

J. L.

welche bei 100° getrocknet 68,10 (durch Glühen mit Kalk) und 68,80 (durch Lösen in Königswasser, Abdampfen zur Trockne, Fällen der Lösung des Rückstands mittelst Schwefelwasserstoff) Procent Quecksilber ergaben und somit nach der Formel $C_4N_2Hg_2O_4 + HO$ zusammengesetzt sind, nach der sich 68,25 Procent Quecksilber berechnen. Eine Austreibung des Wassergehalts bei höheren Temperaturen als 100° liefs sich nicht versuchen, da schon bei dem Trocknen des Knallquecksilbers im Wasserbad mehrmals, ohne bemerkbare äufsere Veranlassung, schreckliche Explosionen eintraten.

Schischkoff untersuchte die Zersetzungsproducte des Knallquecksilbers besonders in der Absicht, möglichst viele Thatsachen festzustellen, nach welchen sich für eine der verschiedenen über die Natur der knallsauren Verbindungen aufgestellten Ansichten entscheiden lasse. Er untersuchte zunächst, welche Körper aus dem Knallquecksilber entstehen, wenn beide Aequivalente Quecksilber darin durch doppelte Zersetzung gegen eins der leichten Metalle ausgetauscht werden. Zu diesem Behuf behandelte er das Knallquecksilber zuerst mit Jodkalium. Beim Erwärmen einer verdünnten Lösung dieses Salzes mit Knallquecksilber löst sich letzteres. Wird nur gelinde erwärmt, so färbt sich die Lösung gelb; bei stärkerem Erhitzen wird dieselbe dunkler und endlich kirschroth. In beiden Fällen scheiden sich bei dem Erkalten der Lösung kleine weifse glänzende, höchst explosive Blättchen aus, die in Wasser und in Weingeist unlöslich sind, und in getrocknetem Zustand dem Tageslichte ausgesetzt sich allmälig in Folge der Bildung kleiner Krystalle von Jodquecksilber röthen. Diese Verbindung ergab 52,4 pC. Quecksilber; der Formel $2\ C_4N_2Hg_2O_4 + KJ$ entsprechen 54,4 pC. Quecksilber. Chlorkalium und Chlorammonium geben unter gleichen Umständen ähnliche Verbindungen.

Wird eine Lösung von Knallquecksilber in Jodkalium bis zum Kochen erhitzt, so färbt sie sich allmälig dunkler und endlich bildet sich in der Flüssigkeit ein reichlicher brauner Niederschlag, welchem sichtbar rothes Jodquecksilber beigemischt ist. Bei dem Abdampfen des Filtrats im Wasserbad entwickelt sich bei einer gewissen Concentration Ammoniak; bei dem Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle von Quecksilberjodid und zugleich Krystalle des Kalisalzes einer eigenthümlichen organischen Säure aus.

Um den braunen Niederschlag ohne Beimischung zu erhalten, wendete Schischkoff Chlorkalium an der Stelle des Jodkaliums an, da das Quecksilberchlorid leicht löslich ist. Die Bildung der eigenthümlichen Säure gelingt in der That eben so gut bei Anwendung von Chlorkalium oder Chlornatrium; doch ist ersteres vorzuziehen, da das Natronsalz dieser Säure in kaltem Wasser leicht löslich ist und defshalb weniger leicht rein erhalten wird, als das Kalisalz.

In eine beinahe gesättigte, bis zum Kochen erhitzte Chlorkaliumlösung trägt man unter beständigem Umrühren Knallquecksilber in kleinen Portionen ein (auf 1 Theil Chlorkalium im Ganzen 2 Theile nasses Knallquecksilber); die Flüssigkeit braucht nicht stark zu kochen. Die Reaction ist beendigt, wenn das Ganze sich hellgelb färbt und auf dem Boden der Schale kein Knallquecksilber mehr zurückbleibt. Die gelbe Färbung der Flüssigkeit rührt von einem sich darin bildenden, leicht absetzenden Niederschlag her, zu dessen Trennung ein erwärmtes Filter angewendet werden mufs, da die Flüssigkeit beim Abkühlen leicht durch Abscheiden des Hauptproducts — eines käseartigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Körpers — erstarrt. Der Niederschlag auf dem Filter wird mit heifsem Wasser gewaschen. Die von dem ausgeschiedenen käseartigen Körper getrennte Flüssigkeit und die Waschwasser geben bei dem Concentriren neue Mengen

des ersteren, und zuletzt bleibt eine Mutterlauge, welche neben überschüssigem Chlorkalium viel Quecksilberchlorid enthält.

Der käseartige Körper enthält das oben erwähnte Kalisalz in Verbindung mit Quecksilberoxyd; eine Analyse desselben liefs sich seiner Leichtzersetzbarkeit wegen nicht ausführen. Wird der Körper mit Wasser übergossen und Schwefelwasserstoff eingeleitet, so scheiden sich Schwefelquecksilber und Krystalle des Kalisalzes ab; zur Gewinnung des letzteren erhitzt man die Flüssigkeit und läfst sie nach dem Filtriren durch ein erwärmtes Filter krystallisiren. Den käseartigen Körper kann man geradezu durch Erhitzen einer Lösung des Kalisalzes mit Quecksilberoxyd, namentlich gelbem, und Filtriren der heifsen Lösung erhalten; das in ihm enthaltene Quecksilber wird selbst beim Kochen mit Kupfer durch dasselbe nicht abgeschieden, und weder durch Aetzkali noch durch Jodkalium in gewöhnlicher Weise angezeigt.

Bei der Einwirkung von Jodkalium, an der Stelle von Chlorkalium, auf Knallquecksilber entsteht der käseartige Körper nicht; die Einwirkung des Chlorkaliums unterscheidet sich auch noch dadurch, dafs bei dem Abdampfen der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit keine Ammoniakentwickelung bemerkbar ist und auf Zusatz einer Säure kein Brausen entsteht.

Das in der oben angegebenen Weise erhaltene Kalisalz löst sich in der 10fachen Menge kalten Wassers, in einer viel kleineren Menge kochenden Wassers; eine heifsgesättigte Lösung erstarrt bei raschem Erkalten zu einem Brei sehr kleiner seideartiger Krystalle, während bei langsamem Verdampfen sich grofse regelmäfsige Krystalle des Salzes bilden. Letztere sind nach Gadolin's Bestimmung monoklinometrisch, mit dem Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,5336 : 1 : 1,2314 und dem

Winkel zwischen den beiden letzteren = 83° 18′; sie zeigen die Flächen 0 P, + P ∞ . — P ∞ . ∞ P ∞ . ∞ P . — 2 P, mit vorherrschender Ausbildung in der Richtung der Orthodiagonale, und die Neigungen 0 P : + P ∞ = 125° 0′, 0 P : — P ∞ = 133° 5′, ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 56° 30′; sie sind sehr vollkommen spaltbar parallel 0 P. In Weingeist und in Aether ist das Salz unlöslich. Bis 225° erhitzt verändert es sich nicht; bei stärkerem Erhitzen entwickelt es viel Cyanwasserstoffsäure, wobei die Masse zuerst schmilzt, dann sich schwärzt und endlich mit rother Feuererscheinung verpufft. In einem bedeckten Tiegel allmälig bis zum Rothglühen erhitzt wird es zu rein weifsem cyansaurem Kali mit einer Beimischung von Cyankalium.

Eine Lösung des Kalisalzes giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen dicken krystallinischen Niederschlag, welcher aus der Lösung in siedendem Wasser in weifsen seideglänzenden, zu Bündeln gruppirten Nadeln krystallisirt; dieses Silbersalz schwärzt sich nicht am Licht und verändert sich bei 150° nicht, aber bei höherer Temperatur verpufft es ohne Knall unter Blausäureentwickelung. Die in dem Kali- und in diesem Silbersalz enthaltene Säure, welche gleiche Zusammensetzung mit der Cyanursäure hat, bezeichnet Schischkoff als Isocyanursäure; für das Silbersalz fand er die Zusammensetzung $C_6N_3H_2AgO_6$:

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	15,25	15,35	14,88	15,05
Stickstoff	17,79	17,93	—	—
Wasserstoff	0,84	0,98	0,98	0,89
Silber	45,76	45,54	45,32	—
Sauerstoff	20,36	—	—	—

Für das Kalisalz ergab sich die Zusammensetzung $C_6N_3H_2KO_6$; gefunden wurden darin 22,67 pC. Kalium (berechnet 23,35) und 25,20 pC. Stickstoff (berechnet 25,14).

Aus dem Silbersalz kann mittelst Schwefelwasserstoffs oder schwacher Salzsäure die Säure selbst abgeschieden werden. Dieselbe ist löslich in Wasser, in Weingeist und in Aether. Die wässerige Lösung reagirt sauer und schmeckt angenehm; sie wird bei dem Abdampfen syrupdick und erstarrt dann zu einer undeutlich-krystallinischen Masse. An der Luft verändert sich die Säure nicht. Aus einer gesättigten weingeistigen Lösung scheidet sie sich nach einigen Tagen in kleinen farblosen Prismen ab. Sie enthält kein Krystallwasser; auf 145° erhitzt zersetzt sie sich ähnlich ihren Salzen. Sie zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen; ihre concentrirte wässerige Lösung färbt Nadelholz intensiv rosaroth. Die Analyse der Säure entsprach der Formel $C_6N_3H_3O_6$:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	27,90	28,16
Stickstoff	32,55	32,66
Wasserstoff	2,32	2,44
Sauerstoff	37,21	—

Das Natronsalz der Säure ist leichter löslich in Wasser, als das Kalisalz, und löst sich auch in Weingeist; beim allmäligen Abdampfen der wässerigen Lösung krystallisirt es in langen Prismen.

Das Ammoniumsalz ist in kaltem Wasser etwas löslicher als das Kalisalz, mit welchem es indessen sehr ähnlich ist. Gadolin betrachtet es als isomorph mit dem Kalisalz, und bestimmte für die monoklinometrischen Krystalle das Verhältniſs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,5357 : 1 : 1,2925 und den Winkel zwischen den beiden letzteren = 81° 4′; an den, in der Richtung der Orthodiagonale verlängert ausgebildeten Krystallen zeigen sich, nach Gadolin's Deutung, die Flächen $+P\infty . +\frac{1}{2}P\infty . -\frac{1}{2}P\infty . \infty P\infty . +\frac{1}{2}P . (\frac{1}{2}P\infty)$, mit den Neigungen $\infty P\infty : +P\infty = 139° 1'$, $\infty P\infty : +\frac{1}{2}P\infty = 105° 35'$, $\infty P\infty : -P\infty = 120° 41'$. Bei dem Erkalten der heiſsen Lösung krystal-

lisirt das Ammoniumsalz in feinen glänzenden Nadeln; bis zu 150° erwärmt verändert es sich nicht, aber stärker erhitzt verpufft es ähnlich wie die anderen Salze der Isocyanursäure. Seine Zusammensetzung ist $C_6N_3H_2(NH_4)O_6$:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	24,65	24,57
Stickstoff	38,35	37,80
Wasserstoff	4,10	4,05
Sauerstoff	32,88	—

Eine concentrirte Auflösung dieses Ammoniumsalzes giebt nach dem Vermischen mit einer concentrirten Chlorbaryumlösung beim Erkalten ein in kleinen Prismen sich ausscheidendes Barytsalz.

Die Isocyanursäure und ihre Salze werden von neutralem essigsaurem Bleioxyd nicht gefällt, auch nicht von Cadmiumlösung; basisch-essigsaures Bleioxyd giebt sofort einen Niederschlag. Die Salze von Quecksilberoxydul und -Oxyd fällen diese Säure nicht; Quecksilberoxyd löst sich beim Erhitzen mit einer Lösung der Säure auf, und nach dem Erkalten scheidet sich eine, dem oben erwähnten käseartigen Körper ähnliche Masse aus.

Das für die Isocyanursäure am meisten characteristische Salz ist das Cuprammoniumsalz. Wird eine Lösung von Isocyanursäure mit einer Lösung eines Kupfersalzes in überschüssigem Ammoniak vermischt und bis zum Kochen erhitzt, so scheiden sich dann nach dem Abkühlen glänzende dunkelblaue Prismen ab, welche sich an der Luft und selbst bis zu 150° erhitzt nicht verändern, bei höherer Temperatur aber sich unter Verpuffung zersetzen. Dieses Salz ist fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ammoniak. Es ergab 16,23 pC. Kupfer, während sich nach der Formel $C_6N_3H_2(NH_3Cu)O_6 + NH_3$ (der Formel einer Verbindung des Cuprammoniumsalzes mit Ammoniak) 16,32 pC. Kupfer berechnen. Der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff konnte nicht

durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt werden, weil beim Vermischen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich Ammoniak entwickelt.

Die Isocyanursäure verbindet sich mit Harnstoff und Anilin, und in beiden Fällen entstehen krystallinische Körper. Das in Wasser und Weingeist lösliche Anilinsalz scheidet sich nach dem Vermischen weingeistiger Lösungen der Säure und des Anilins in feinen verworrenen Krystallen ab.

Wird das Kalisalz mit Weingeist übergossen und salzsaures Gas eingeleitet, so bildet sich Chlorkalium und der Aether der Isocyanursäure; sobald die ganze Menge des Kalisalzes zersetzt ist, mufs das Einleiten des salzsauren Gases unterbrochen werden, weil ein Ueberschufs des letzteren den neugebildeten Aether unter Entstehung eines krystallinischen Körpers zersetzt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Weingeists und des Chloräthyls aus der Flüssigkeit und nach Zusatz einer zur Lösung des Chlorkaliums hinlänglichen Menge Wasser scheidet sich der neue Aether als angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit ab (der noch gelöst bleibende Theil kann durch Schütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Aether gewonnen werden). Dieser Aether wird durch weingeistige Kalilösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von isocyanursaurem Kali zersetzt; er läfst sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Nach dem Vermischen seiner weingeistigen Lösung mit Anilin scheiden sich im Verlauf einiger Tage farblose prismatische seideglänzende Krystalle ab, die bei 100° schmelzen und sich bräunen, und vielleicht das Anilid der Isocyanursäure sind.

Die Isocyanursäure und ihre Salze verpuffen beim Erhitzen. Starke Schwefelsäure zersetzt sie ohne Schwärzung, unter Bildung von Ammoniak und Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Schwache Salzsäure wirkt auf sie fast gar nicht ein; starke Salzsäure zersetzt sie unter Bil-

dung von Ammoniak und Entwickelung von Kohlensäure, und nach dem Sättigen der überschüssigen Salzsäure bringen (wenn die Einwirkung der Salzsäure nicht allzulang andauerte) Kalk- oder Barytsalze einen weifsen Niederschlag hervor, welcher mit Kali erhitzt Ammoniak entwickelt. Aetzbaryt zersetzt beim Erhitzen mit Isocyanursäure und ihren Salzen dieselben unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung eines weifsen Niederschlags, welcher auf Zusatz von Salz- oder Salpetersäure sich unter Kohlensäureentwickelung löst; nach dem Neutralisiren der hierbei überschüssig angewendeten Säure mittelst Ammoniak scheidet sich ein Niederschlag ab, welcher wahrscheinlich mit dem eben erwähnten, nach Zersetzung der Isocyanursäure durch Salzsäure auf Zusatz eines Barytsalzes sich bildenden identisch ist. Beim Erwärmen von Aetzkali mit Isocyanursäure und ihren Salzen entwickelt sich viel Ammoniak und die Flüssigkeit enthält dann kohlensaures Kali; nach der Neutralisation derselben bringt weder Chlorcalcium noch salpetersaures Silberoxyd einen Niederschlag hervor. Salpetrige Säure zersetzt, in eine Lösung von Isocyanursäure geleitet, dieselbe unter heftiger Gasentwickelung, und nach Beendigung der Einwirkung bleibt eine Säure in Lösung, welche nicht durch Kalksalze gefällt wird, aber auf Zusatz von salpetersaurem Silber ein unlösliches stickstoffhaltiges Salz giebt. Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium wirken selbst beim Kochen nicht auf die Isocyanursäure ein. Bei dem Erhitzen von essigsaurem Eisenoxydul mit den Salzen der Isocyanursäure scheiden sich hellgrüne Krystalle von isocyanursaurem Eisenoxydul ab, ohne dafs eine andere Zersetzung eintritt.

Schischkoff betrachtet die Beständigkeit der Isocyanursäure in Bezug auf diese letzteren Reagentien, abgesehen von ihrer Verpuffung, als gegen Gerhardt's Ansicht sprechend, dafs die Knallsäure die Gruppe NO_4 enthalte, indem er es

nicht als zulässig betrachtet, dafs die Isocyanursäure, indem sie sich aus dem Knallquecksilber in Folge einer so schwachen Reaction bildet, eine ganz andere Gruppirung von Elementen darstellen könne.

Eine schwach erwärmte, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd löst viel Knall-(queck)silber auf, und bei fortgesetztem Erwärmen beginnt eine stürmische Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas; gleichzeitig bildet sich ein gelber Niederschlag, der durch Ammoniak geschwärzt wird und aus welchem man beim Abscheiden des Quecksilbers mittelst Schwefelwasserstoffs ein Gemenge von zwei Säuren erhält. Die Flüssigkeit, aus welcher sich der gelbe Niederschlag abschied, enthält nach beendigter Operation sehr viel salpetersaures Quecksilberoxydul.

Zur Trennung der so entstehenden Säuren sättigte Schischkoff dieselben mit Ammoniak und behandelte nach dem Abdampfen zur Trockne den Rückstand mit wasserfreiem Weingeist. Der hierbei ungelöst bleibende und aus Wasser umkrystallisirte Theil gab mit Kalk- und Barytsalzen einen stickstoffhaltigen Niederschlag und mit Silbersalzen ein äufserst explosives Salz. Der im Weingeist lösliche Theil fällte hingegen die Kalksalze nicht, und gab mit salpetersaurem Silber ein ebenfalls stickstoffhaltiges verpuffendes Salz. Da die Ammoniaksalze beider Säuren beim Mischen mit Kupferoxyd Ammoniak entwickeln, konnte eine Analyse derselben nicht vorgenommen werden. Schischkoff hält, dem äufseren Ansehen nach, die eine dieser Säuren für identisch mit der bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Isocyanursäure entstehenden, und die andere für identisch mit der bei Einwirkung der Salzsäure und der Alkalien auf Isocyanursäure sich bildenden. Er hält die Einwirkung des salpetersauren Quecksilberoxyds (welches dabei zu Oxydulsalz wird) auf

das Knallquecksilber für übereinstimmend mit derjenigen, welche salpetrige Säure ausüben würde; nur gehe im ersteren Falle die Einwirkung besser und leichter vor sich, weil das Knallquecksilber sich im aufgelösten Zustand befindet.

Der gelbe Niederschlag, welcher bei Einwirkung des Chlorkaliums auf Knallquecksilber erhalten wird, ist unkrystallinisch, unlöslich in Wasser, und zersetzt sich beim Erhitzen ohne Verpuffung, indem zuerst Wasser entweicht, dann kohlensaures Ammoniak sich verflüchtigt und zuletzt, bei stärkerer Hitze, ein Sublimat von Quecksilberchlorür und etwas metallischem Quecksilber entsteht. Der gelbe Niederschlag mufs also, nach dem Trocknen bei 100°, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Quecksilber, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen. Mit starker Kalilauge erhitzt entwickelt er kein Ammoniak und selbst beim Kochen damit verändert er seine Farbe nicht; aber beim Erhitzen dieses Niederschlags mit Schwefelkalium wird leicht Ammoniak abgeschieden. — Eine mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf ihn ein; beim Erwärmen entwickelt sich etwas Kohlensäure und in der Flüssigkeit bleibt nach beendigter Operation Ammoniak mit etwas Quecksilberoxydulsalz. — Starke Salzsäure löst den gelben Niederschlag bis auf einen geringen Rückstand von Quecksilberchlorür auf; die filtrirte Flüssigkeit entwickelt auf Zusatz von Aetzkali kein Ammoniak, und sie erstarrt bei dem Erkalten zu einem Brei langer seideglänzender, in Wasser und Alkohol leichtlöslicher Nadeln von zweifach-saurem Alembrothsalz $2\ HgCl + NH_4Cl + 4\ HO$ (gefunden wurden hierin 3,81 pC. Stickstoff und 59,11 pC. Quecksilber, während sich nach der angegebenen Formel 4,17 pC. Stickstoff und 59,70 pC. Quecksilber berechnen) und gleichzeitig krystallisirt Quecksilberchlorid. — Bei dem Zersetzen des gelben Nieder-

schlags mittelst Schwefelwasserstoffs scheidet sich Schwefelquecksilber aus und es bleibt eine saure Flüssigkeit zurück, aus welcher beim Abdampfen Salmiak krystallisirt. Beim Erwärmen mit Jodkaliumlösung wird der gelbe Niederschlag braun; es entwickelt sich Ammoniak, ein Theil Quecksilber geht in die Lösung über und die Flüssigkeit enthält kohlensaures Kali. Ein Ueberschufs von Chlorkalium wirkt dem Jodkalium ähnlich, doch schwächer; da nun aber zur Bildung der Isocyanursäure ein Ueberschufs von Chlorkalium erforderlich ist, so mufs dieser Umstand auf die Bestimmtheit der Zusammensetzung des gelben Niederschlags von Einflufs sein. Dafür, dafs der letztere keine ganz homogene Substanz sei, spricht auch, dafs nach noch so langem Waschen desselben mit kochendem Wasser doch bei der nachherigen Sublimation immer etwas Chlorkalium zurückbleibt. Bei dem Auflösen des gelben Niederschlags in Salzsäure bleibt etwas Quecksilberchlorür zurück, und der Salmiak, welcher bei Zersetzung des gelben Niederschlags mittelst Schwefelwasserstoffs erhalten wird, enthält eine Beimischung einer organischen Säure.

Diese Umstände lassen nicht annehmen, dafs die analytischen Resultate eine Formel für diesen Körper mit Sicherheit ergeben. Schischkoff fand darin 2 pC. Kohlenstoff, 3,1 pC. Stickstoff, 9 bis 9,2 pC. Chlor, 81,5 bis 83,6 pC. Quecksilber. — Da die einfachste Formel für die Isocyanursäure $C_6N_3H_3O_6$ ist, so mufs zur Erläuterung ihrer Bildung aus Knallquecksilber ($C_4N_2Hg_2O_4$) die Formel des letzteren verdoppelt werden, oder man mufs annehmen, es wirken 2 Aeq. desselben bei der Reaction. Da aufser dem isocyanursauren Kali kein anderes organisches Product in der Mutterlauge enthalten ist, so mufs der gelbe Niederschlag die Reste des Kohlenstoffs und des Stickstoffs enthalten, welche nicht in die Zusammensetzung der Isocyanursäure eingingen, und zwar im Aequivalentverhältnifs 2 C zu 1 N, welchem sich die

oben gefundenen Zahlen einigermafsen nähern. Nach der Einwirkung der Säuren, der Alkalien und des Schwefelwasserstoffs hält es Schischkoff für wahrscheinlich, dafs der Stickstoff und das Quecksilber sich in dem gelben Niederschlag in demselben Zustand befinden, wie in den s. g. Quecksilberamid-Verbindungen, und die Eigenschaften des gelben Niederschlags findet er besonders an die der Verbindung $HgCl$, $2\ HgO$, NH_2Hg erinnernd, welche bei gegenseitiger Einwirkung von $HgCl$, $3\ HgO$ und NH_3 entsteht.

Wenn man annimmt, dafs die Knallsäure in Isocyanursäure und Cyansäure zerfällt, so läfst sich die Bildung des gelben Niederschlags erklären aus der gegenseitigen Einwirkung des während der Reaction sich bildenden Chlorquecksilbers, Quecksilberoxyds und der Elemente der Cyansäure bei Gegenwart von Wasser, oder, was dasselbe ist, von saurem kohlensaurem Ammoniak.

Es gelang nicht, aus Knallsilber durch Einwirkung von überschüssigem Jodkalium oder Chlorkalium Isocyanursäure zu erhalten; die eine Hälfte des Metalls scheidet sich sofort aus, während die andere in Lösung bleibt, und auch nach längerem Kochen scheidet sich aus der Flüssigkeit nur ein knallsaures Doppelsalz aus. Bei vorsichtiger Behandlung dieses Doppelsalzes von Knallsilber und Kali scheidet sich bekanntlich Schwefelsilber ab, und es bleibt, wie man annimmt, knallsaures Kali in Lösung. Durch Verdunstenlassen einer solchen Lösung zur Trockne wurde keine Spur isocyansaures Kali erhalten.

Schischkoff bespricht noch, dafs das Knallquecksilber und das Knallsilber sich in der Beziehung verschieden verhalten, dafs sich aus dem Knallsilber die eine Hälfte des Metalls streng abscheidet, während dieses bei dem Knallquecksilber nicht der Fall ist. Im Knallsilber befinde sich überhaupt die eine Hälfte des Silbers im gewöhnlichen salz-

artigen, die andere aber in einem gebundenen Zustand; im Knallquecksilber hingegen befinden sich beide Aequivalente Quecksilber im gebundenen Zustand, wie aus der Einwirkung des Aetzkalis und des Jodkaliums auf das Knallquecksilber hervorgehe, welche von der gewöhnlichen Reaction auf Quecksilbersalze ganz verschieden ist. — Eine selbst concentrirte Aetzkalilösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Knallquecksilber nicht ein. Bei dem Zusatz kleiner Portionen Knallquecksilber zu erwärmter Kalilösung tritt jedesmal eine äufserst heftige Reaction ein, unter sehr starker Erhitzung der Flüssigkeit und Bildung eines olivengrünen Niederschlags, welcher nicht Quecksilberoxydul ist, sondern auch Stickstoff enthält; in der Flüssigkeit ist dann cyansaures Kali gelöst. Während der Reaction selbst findet keine Ammoniakentwickelung statt; wird aber nach beendeter Operation das überschüssige Kali mit einer Säure gesättigt, so enthält die Flüssigkeit eine grofse Menge von einem Ammoniaksalz.

Schischkoff glaubt, dafs die Knallsäure ihrer Natur nach den Amiden viel näher stehe, als den Säuren, und dafs die Metalle in den knallsauren Verbindungen sich nicht im Salzzustande befinden, sondern an der Stelle von Wasserstoff im Ammoniak, in der Art, wie diefs in dem Stickstoff-Quecksilber NHg_2 der Fall ist. Das an und für sich schon bedeutende Explosionsvermögen solcher Verbindungen könne in den knallsauren Verbindungen durch die Leichtzersetzbarkeit der organischen Gruppe und die dabei sich entwickelnde hohe Temperatur noch mehr gesteigert werden.

Beiträge zur Beleuchtung derjenigen chemischen Verhältnisse, welche bei den im Handel vorkommenden Balsamen stattfinden;

von *E. A. Scharling.*

(Vorgetragen vor der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Kopenhagen).

Der weifse Peru-Balsam.

Nach der Angabe Guibourt's (Journal de Pharm. 1850, S. 83) ist es besonders aus den hohen Savannen in der Nähe von Tolu, Corozol und der Stadt Tacasuan, und zwar vom Baume Myrospermum toluiferum, dafs man den Tolu-Balsam erhält. — Es kommt im Handel theils festerer oder trockener, theils weicherer und halbfliefsender Tolu-Balsam vor, welcher Unterschied lediglich von der kürzeren oder längeren Zeit herzurühren scheint, wo der Balsam der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt war. — Guibourt fand bei Ausbreiten weichen Balsams auf einen Teller, dafs der Balsam allmälig trocken und krystallinisch wurde; auch überzeugte er sich, dafs das so verwandelte Harz eine gröfsere Menge freier Säure enthielt als der frische Balsam. Diesen Versuch habe ich wiederholt, und bestätigt gefunden. — Dagegen giebt Guibourt weiter an, dafs der Tolu-Balsam und der sogenannte „baume blanc sec" oder, wie er ihn auch nennt, „le baume de Perou sec" als zwei Arten einer und derselben Substanz, „dont la première l'emporte beaucoup en qualité sur la seconde" betrachtet werden müfsten.

Dafs diese letztere Angabe nicht richtig sei, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Die zuverlässigsten Nachrichten über den weifsen Peru-Balsam verdanken wir Pereira und Stenhouse. — Pe-

reira meldete nach den Berichten von George Ure Skinner und Warszewicz, dafs der weifse Peru-Balsam so wie der schwarze aus einem Baume erhalten werde, den er mit dem Namen „Myrospermum of Sonsonate“ bezeichnete und der grofse Aehnlichkeit mit de Candolle's „Myrospermum pubescens“ habe. — Den Baum nennt Dr. A. Oersted in einer jüngst mitgetheilten Beschreibung der Früchte, aus welchen, wie man annimmt, der weifse Peru-Balsam gewonnen wird, „Myroxylon Pereirae Royle.“ —

Zur Gewinnung des weifsen Balsams wird jede Frucht von den Flügeln, dem Epicarpium und dem holzartigen Theile des Mesocarpium befreit. Der Kern der Frucht, den man in Sonsonate „Pepita“ oder Samen nennt, besteht aus einem Theile des Mesocarpium, Endocarpium und dem eigentlichen Samen; diese Theile werden geprefst, und so wird eine Mischung des im Samen befindlichen fetten Oels und des ölig-harzartigen Bestandtheiles, der sich im Pericarpium der Frucht befindet, erhalten. Bei Zerschneidung einer solchen Frucht wird ein mehr oder weniger harzähnlicher Körper sichtbar. Trotz der geringen in jeder Frucht enthaltenen Menge und der mühsamen Reinigung der Frucht erhielt Pereira dennoch eine Quantität von 20 Pfund Balsam. Stenhouse hat hieraus einen neuen Stoff abgeschieden, den er Myroxocarpin nennt und für welchen er die Zusammensetzung $C_{48}H_{35}O_6$ fand. Er verhält sich wie ein sehr indifferentes Harz, das leicht krystallisirt. Von der Richtigkeit dieser Angaben habe ich zum Theil Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen. Der Herr Apotheker Riise hat nämlich seiner Zeit aus St. Thomas einige Loth Früchte des oben genannten Myroxylon Pereirae Boyle mitgebracht, wovon er die Güte hatte, mir etwas zu überlassen. Diese Früchte werden in Amerika und Westindien zu einer Art Tinctur benutzt, die für ein sehr wirksames Heilmittel gilt. Diejenigen Früchte, die ich erhielt, entspra-

chen der obigen Beschreibung. Durch Destillation derselben mit Wasser wurde kein ätherisches Oel erhalten, aber das Destillat roch etwas nach Tonka-Bohnen. Durch Digeriren der Früchte mit Weingeist, nachdem das Wasser gröfstentheils abgeprefst worden, und nachfolgendes Abdestilliren eines Theils des Weingeistes wurde ein Destillat erhalten, das bei Zusatz von Wasser eine falbe Farbe annahm. — Hiernach steht zu vermuthen, es sei im Harze der Früchte etwas flüchtiges Oel enthalten gewesen, das beim Auflösen des Harzes in Weingeist Gelegenheit erhielt, mit den Weingeistdämpfen überzugehen. — Als das Destillat bei Zusatz von Wasser falbe zu werden aufhörte, wurde die Destillation abgebrochen und der Inhalt des Kolbens auf ein Filter gebracht. Das Filtrat trübte sich beim Abkühlen und enthielt ein wenig Harz; bei wiederholtem Abkochen der Früchte mit einer Mischung von Weingeist und Aether und späterem Destilliren der erhaltenen Lösungen blieb im Kolben ein Gemenge von fettem Oel und einer harzigen Masse zurück. Die Menge war indessen zu gering, um eine nähere Untersuchung zuzulassen. — Von meinem Collegen Herrn Professor Otto habe ich ferner eine kleine Quantität weifsen Peru-Balsam erhalten, dessen Untersuchung den Unterschied zwischen dem weifsen Peru-Balsam und dem Tolu-Balsam vollkommen bestätigt. — Als diese Probe des weifsen Peru-Balsams mit Wasser destillirt ward, wurden Spuren eines flüchtigen Oels und einer flüchtigen Säure erhalten. Bei Zusatz von kohlensaurem Natron zum Balsam löste sich nur ein geringer Theil des Balsams auf, und durch Destillation dieser Lösung wurden einige Tropfen einer ölartigen Flüssigkeit erhalten. Als dem im Kolben befindlichen Rückstande ein wenig Salzsäure zugesetzt wurde, ward ein Gemenge von Harz und einer Säure ausgefällt; diese letztere war in siedendem Wasser löslich und krystallisirte beim Abkühlen zu Blättern aus. Das in Wasser unlösliche Harz färbte

sich durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure nicht roth. Der durch das kohlensaure Natron nicht aufgelöste Rest des Balsams ward mit Kalilauge in einem Destillirapparate gekocht. Das hierdurch gewonnene Destillat enthielt einige Tropfen eines cinnameïnähnlichen Körpers. Der im Kolben befindliche Rückstand war bei Zusatz von Wasser nicht vollkommen löslich, sondern es blieb ein Rest zurück, der in siedendem Weingeist löslich war, aber beim Abkühlen des Weingeistes gröfstentheils ausschied und sich gleich Myroxocarpin verhielt.

Der Tolu-Balsam.

Nach den früheren Untersuchungen soll dieser Balsam aus folgenden Bestandtheilen bestehen, nämlich aus 1) Tolen, einem besondern Kohlenwasserstoff; 2) Cinnameïn; 3) Benzoësäure und Zimmtsäure; 4) einem oder zwei Harzen, welche durch trockene Destillation unter anderen Producten auch benzoësaures Aethyloxyd geben sollen.

E. Kopp hat die Meinung aufgestellt, der Hauptbestandtheil des Tolu-Balsams sei ein weiches Harz, das sich durch Einwirkung der Luft in ein neues, besonderes Harz und Zimmtsäure leicht umbilden lasse, so wie dafs Tolen bei derselben Gelegenheit gebildet werde. Diese letztere Meinung, als ob Tolen ein secundäres Product vom Harze des Tolu-Balsams sei, widerspricht so sehr allen übrigen über das Verhältnifs zwischen den ätherischen Oelen und Harzen oder Säuren gemachten Erfahrungen, dafs ich meine Untersuchungen über den Tolu-Balsam mit Versuchen angefangen habe, die sich auf Beantwortung der Frage beziehen: Wird der Tolu-Balsam aus Tolen gebildet, oder ist die Annahme Kopp's gegründet, dafs Tolen durch den von ihm mit dem Namen αHarz im Tolu-Balsam bezeichneten Körper gebildet werde?

Die zweite Hauptfrage, die mich beschäftigt hat, betrifft die Angabe Deville's, dafs sich in den vom Harze des Tolu-Balsams gewonnenen Producten benzoësaures Aethyloxyd befände.

Drittens hat Deville bei seinen Versuchen so bedeutende Quantitäten Benzoësäure gefunden, dafs mir Fremy's ältere und Kopp's neuere Angaben, dafs der Tolu-Balsam nur Zimmtsäure enthalte, zweifelhaft schienen. Ich habe daher mittelst einer neuen Reihe von Versuchen festzustellen gesucht, inwiefern sich im Tolu-Balsam Benzoësäure vorfinde. Neben diesen Fragen drangen sich mir auch noch andere auf, als : ob der Tolu-Balsam wirklich Cinnameïn enthalte, ob die im Tolu-Balsam und im Peru-Balsam enthaltenen Harze identisch seien, wie es Fremy auf den Grund ihrer scheinbar gleichförmigen Verwandlung durch Schwefelsäure vermuthet.

Ueber Tolen.

Durch Destillation einer aus 1800 Grm. bestehenden Quantität Tolu-Balsams mit 900 Grm. Wasser, das wiederholt über den Balsam zurückgegossen ward, wurden 18 Grm. rohes Tolen erhalten, welche, durch Leitung übererhitzter Wasserdämpfe durch den Balsam, noch um 2 Grm. vermehrt wurden. Deville erhielt nur 8 Grm. rohes Tolen aus 4000 Grm. Tolu-Balsam, was davon herrühren mag, dafs er einen älteren Balsam als ich anwandte.

Das so gewonnene Tolen ward einer gebrochenen Destillation unterworfen; anfangs bestand das Destillat theils aus Wasser, theils aus ölichten Körpern; erst als der in der Retorte angebrachte Thermometer auf 162,5° C. gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt und die Wärme allmälig bis auf 175° C. gebracht, ohne dafs die Flüssigkeit dadurch ins Kochen gerieth. Dem Destillat wurde Kalihydrat zugesetzt, und ersteres nahm nach einigen Tagen eine dunkle Farbe an.

Die vom Kali abdestillirte Flüssigkeit wurde mittelst Chlorcalcium von allem Wasser befreit, und nach Abfiltriren dieses Salzes ward derjenige Theil der Flüssigkeit, dessen Siedepunkt 175° C. betrug, für sich gesammelt und bildete nun das reine Tolen. Später stieg der Siedepunkt höher, und die Destillation ward defshalb abgebrochen.

Da Deville den Siedepunkt des Tolens zu ungefähr 170° C. bestimmt, während ihn E. Kopp zu 154 bis 160° C. angiebt, so ward das obenerwähnte Tolen noch einer Behandlung mit Kalium unterworfen, und hierbei ergab sich eine geringe Entwickelung von Wasserstoff. Nach einigen Tagen, während das zugesetzte Kalium noch auf der Oberfläche blank war, hatte die Flüssigkeit eine etwas dunklere Farbe angenommen. Vom Kalium abgegossen und einer Destillation unterworfen kochte das Tolen bei 170° C.

Die Zusammensetzung entsprach Deville's und Kopp's Angaben; ich aber gebe der Formel Deville's $C_{12}H_{9}$ den Vorzug, weil die Producte der Umwandlung sich leichter aus dieser als aus Kopp's Formel $C_{10}H_{8}$ herleiten lassen. — Wird Tolen mit Brom vermischt, so bildet sich eine schwarzbraune, theerartige Flüssigkeit, die ich nicht vermocht habe in eine für eine weitere Untersuchung geeignete Form zu bringen. — Beim Kochen mit rothem Quecksilberoxyd ward das Tolen sehr langsam unter Bildung einiger Kohlensäure oxydirt; da sich die Flüssigkeit nach mehrstündigem Kochen nicht sichtlich verändert hatte, wurde sie mit braunem Bleioxyd und Kalilauge behandelt.

Nach mehrstündigem Kochen und häufigem Zurückgiefsen des überdestillirten Wassers und Tolens war noch nicht alles Tolen verwandelt, sondern es fanden sich noch Tropfen Tolen in der Vorlage. Im Kolben hatte sich eine etwas körnige Masse gebildet, die sich zum Theil in Wasser auflöste; aus dieser Lösung schied Salzsäure ein weiches Harz ab.

Durch Behandeln des im Kolben befindlichen Restes mit Weingeist wurde eine Lösung erhalten, die, einer Destillation unterworfen, zuerst Weingeist und später, als man dem Rückstand Wasser zugesetzt hatte, Tolen gab. Im Kolben schied sich bei Zusatz verdünnter Salzsäure ein weiches Harz ab. Bei Behandeln desselben mit verdünnter Salpetersäure bildete sich zuerst ein gelbes, härteres Harz, später löste sich dieses auf, und in der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Flüssigkeit fand sich weder Benzoësäure, noch Zimmtsäure oder Oxalsäure vor. Dagegen schied sich bei Stehenlassen der sauren Flüssigkeit ein gelber, gallertartiger Körper ab, welcher ausgewaschen und getrocknet eine harzähnliche Masse bildete, die einen gelben Niederschlag mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, keinen aber mit Chlorcalcium, Chlorbaryum oder Chloreisen gab. Wird Tolen mit concentrirter Salzsäure gemischt, so nimmt es allmälig eine dunklere Farbe an, eine krystallinische Verbindung aber habe ich nicht bemerkt.

Dafs Tolen, dem Einflusse der Luft ausgesetzt, allmälig eine terpentinartige Dicke annehme, haben bereits frühere Untersucher bemerkt; um vollständiger dieser Umwandlung folgen zu können, wurden 1,3825 Grm. Tolen in eine kleine Retorte gethan, und nachdem ein mit einer dünnen, knieförmigen und an beiden Enden offenen Glasröhre versehener Korkpfropf im Tubus der Retorte angebracht, ferner eine der Retorte jedoch nicht dicht anliegende Vorlage an dieselbe gelegt war, wurde der ganze Apparat gewogen und dann über den Ofen in einem Zimmer gestellt, wo man täglich 8 bis 10 Stunden lang eine Wärme von 14 bis 16° C. unterhielt. Das Gewicht des leeren Apparats betrug 34,077 Grm. Der Apparat wurde, wie nachfolgende Tabelle ausweist, anfangs täglich, späterhin mit Unterbrechungen gewogen. Es war das Gewicht:

1852. Dec.	Grm.	Jan.	Grm.	Febr.	Grm.	Mai	Grm.
Am 27.	35,4595	Am 8.	35,652	Am 1.	35,686	Am 2.	35,6695
„ 28.	35,477	„ 9.	35,662	„ 4.	35,683	„ 6.	35,6695
„ 29.	35,495	„ 10.	35,668	„ 8.	35,681	„ 17.	35,662
„ 30.	35,517	„ 11.	35,676	„ 16.	35,674	„ 19.	35,660
„ 31.	35,542	„ 12.	35,682	„ 24.	35,666	„ 23.	35,656
1853. Jan.		„ 13.	35,691	März		Juni	
„ 2.	35,574	„ 14.	35,695	„ 19.	35,670	„ 5.	35,650
„ 3.	35,590	„ 15.	35,696	„ 25.	35,670	„ 22.	35,617
„ 4.	35,605	„ 16.	35,697	„ 28.	35,669	August	
„ 5.	35,618	„ 18.	35,697	April		„ 21.	35,642
„ 6.	35,632	„ 23.	35,6965	„ 10.	35,669	Sept.	
„ 7.	35,639	„ 27.	35,6945	„ 12.	35,669	„ 3.	35,631
		„ 29.	35,687	„ 25.	35,66825		

Vom 24. Februar ab stand der Apparat an einem Fenster, dem Sonnenschein ausgesetzt, von ungefähr 1 bis 5 und 6 Uhr. Aus obigen Beobachtungen erhellt, daſs im Verlauf von 20 Tagen das Gewicht des Tolens um 17,2 pC. zunahm, so wie daſs der gröſste Zuwachs in den ersten Tagen eintrat, während er in den letzten 5 bis 6 Tagen nur sehr gering war und dann gänzlich aufhörte. Später trat nach und nach ein Verlust am Gewicht von ungefähr 2 pC. ein. Nach diesem Verluste zeigte sich, wahrscheinlich durch die Sonne bewirkt, wieder eine unbedeutende Zunahme, aber vom 19. März bis zum 6. Mai blieb das Gewicht des Apparats sich gleich, vom 6. Mai an war eine fortdauernde Abnahme während der Operation bemerkbar.

In einem zweiten am 31. März begonnenen Versuche mit 1,545 Grm. Tolen nahm das Gewicht in den ersten 20 Tagen um 0,222 Grm. oder ein wenig über 14 pC. zu. Vom 19. April bis zum 19. Mai stieg das Gewicht nur um 0,015 Grm. oder etwa 2 pC.

Da ich bei diesen Versuchen durchaus keine sichtbare Wasserbildung bemerkt hatte, so wurden einige Grm. Tolen in eine Glasröhre über Quecksilber mit durch Chlorcalcium getrocknetem Sauerstoff eingeschlossen. Nachdem der Inhalt

mehrere Tage der Wirkung des Sonnenscheins ausgesetzt gewesen, ward noch mehr Sauerstoff hinzugethan, und so wurden nach und nach vom 31. März bis zum 28. April 60 Cubikcentimeter Sauerstoff absorbirt.

Auch nicht bei diesem Versuche war irgend eine Wasserbildung sichtbar. Um zu ermitteln, ob Kohlensäure gebildet sei, wurde etwas Kalkwasser in die Röhre eingelassen. Hierdurch ward fast keine Absorption der Luft in der Röhre bewirkt, und das Kalkwasser trübte sich nur insoweit, als sich an den Seiten des Glases Flecken von Harz und Kalk absetzten. Bei Zusatz weniger Salzsäure zu der wässerigen Flüssigkeit und demnächstigem Kochen dergestalt, dafs man die entwickelte Luft und den Dampf durch Barytwasser leitete, trübte sich dieses anfangs; doch war die Menge der hierdurch angezeigten Kohlensäure sehr gering. Die Hauptmasse des Tolens war bei obigen drei Versuchen, wie bei einem vierten, wo eine Portion Tolen, nur gegen den Staub geschützt, in einer offenen Schale gestanden, in einen harzähnlichen Körper verwandelt worden. Dieser roch säuerlich, nicht unähnlich Terpentin mit einer Beimischung des dem Tolen eigenthümlichen Geruchs. Mit einer verdünnten Lösung kohlensauren Natrons gekocht löste sich nur wenig von einem weichen Harze auf; durch Kochen des Restes mit Kalilauge löste sich eine gröfsere Menge auf; der gröfste Theil aber nahm nur eine dunklere Farbe an, ohne sich aufzulösen. Bei mehrtägiger Einwirkung der Kalilauge und der Atmosphäre auf die unaufgelöste Masse und späterer Verdünnung der Lauge durch eine grofse Quantität Wasser löste sich alles durch Kochen des Gemisches auf. Aus dieser Lösung ward durch Salzsäure ein harzähnlicher Körper gefällt, der, wohl ausgewaschen mit Wasser und getrocknet, in Weingeist leicht löslich war und nach einer einzelnen Analyse aus 74,25 pC. C, 9,47 pC. H und 16,28 pC. O bestand.

Da diese Quantitäten etwa der Formel $C_{12}H_9O_2$ entsprechen, so scheint diefs Harz geradezu ein Oxyd des Tolens $C_{12}H_9$ zu sein.

Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt brachte dieses Harz keine ähnliche rothe Farbe hervor, wie es mit den Harzen des Tolu-Balsams und Peru-Balsams der Fall ist. — Der Anwendung von Kali ungeachtet war das Tolen offenbar noch nicht so sehr verwandelt, wie es vermuthlich bei längerem Verweilen an der Luft werden kann. — Aus diesen Versuchen erhellt, dafs, wiewohl Tolen oder etwa nur ein Theil desselben Sauerstoff begierig aufnimmt, der Rest dennoch sehr lange dem Einflusse der Atmosphäre widersteht. Diesem Verhältnisse entspricht der Umstand, dafs selbst ziemlich fester Tolu-Balsam noch etwas Tolen enthält, so wie dafs der weiche Tolu-Balsam sehr lange Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden mufs, um hart und spröde zu werden.

Uebrigens bemerkte man, dafs trockenes, blaues Lackmuspapier sich deutlich und dauernd röthete, wenn es in eine Retorte eingetaucht ward, in welcher das Tolen mittelst Einwirkung der Atmosphäre Sauerstoff aufgenommen hatte. Durch Abkochen des oxydirten Tolens mit Wasser wurde eine saure Flüssigkeit erhalten, die, gesättigt mit Ammoniak und eingedampft, braune Häute ausschied; bestimmt aber anzugeben, welche Säure hier anwesend sei, war mir wegen der geringen Menge derselben unmöglich. Die Bildung dieser Säure und die Verdampfung derselben ist vermuthlich die Ursache von der beim obengenannten Versuche bemerkten Gewichtsabnahme des veränderten Tolens.

Die Fähigkeit des Tolens, schnell einen bedeutenden Theil Sauerstoff aus der Atmosphäre aufzunehmen, spricht gegen die Hypothese Kopp's, dafs Tolen aus dem weichen Harze des Tolu-Balsams gebildet werde. Nur durch eine Gährung ist die Bildung reinen Kohlenwasserstoffs aus einem

sauerstoffhaltigen Stoffe denkbar; eine Gährung aber des fertigen Harzes ist bisher nicht wahrgenommen worden, vielmehr scheinen unter den verschiedenen sogenannten indifferenten organischen Stoffen die Harze am wenigsten geeignet, einem Bildungsprocesse unterworfen zu werden, der mit dem Namen Gährung zu bezeichnen wäre. Ich glaube daher, dafs Tolen sich während der Vegetation bilde, dafs aber Tolen durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser die Bildung der übrigen Bestandtheile des Tolu-Balsams veranlasse.

Von den im Tolu-Balsam vorkommenden Säuren.

Deville hat angegeben und durch vielfache Analysen dargethan, dafs sich in dem von ihm untersuchten Tolu-Balsam Benzoësäure sowohl als Zimmtsäure vorfinde. Weder Fremy noch Kopp haben im Tolu-Balsam Benzoësäure gefunden. Kopp zweifelt sogar an der Richtigkeit jener Angabe und meint, dafs Deville die von ihm gefundene Benzoësäure nur durch Destillation von Harz aus Tolu-Balsam mit Kalilauge erhalten habe. Hierdurch, nimmt Kopp an, werde Benzoësäure gebildet. In seiner Abhandlung erwähnt Deville indessen nicht, dafs er bei Darstellung seiner Benzoësäure allezeit Kali benutzt habe, giebt aber an, dafs dieselbe schon aus dem rohen Tolene, wenn man solches einige Zeit stehen lasse, auskrystallisire. — Ferner hat Deville mittelst kohlensauren Natrons sowohl Benzoësäure als Zimmtsäure aus Tolu-Balsam ausgezogen; auch hat er durch Auflösung von Tolu-Balsam in kaustischem Kali und nachherige Fällung der Harze zuerst mittelst Kohlensäure, dann mittelst Chlorcalcium, auch Benzoësäure erhalten.

Zu Deville's Angaben über das Vorkommen der Benzoësäure im Tolu-Balsam kann ich Folgendes hinzufügen:

Indem man durch Tolu-Balsam, von welchem, mittelst wiederholter Destillationen mit Wasser, das Tolen abdestillirt

war, Wasserdämpfe, die durch eine in erhitztem Oel angebrachte Kupferspirale strömten und so bis zu 170° C. erhitzt waren, leitete, wurde eine freie Säure überdestillirt erhalten, die, nachdem sie wieder aufgelöst und umkrystallisirt war, mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde. 0,24 Grm. des abgewaschenen und getrockneten Silbersalzes hinterliefsen 0,112 Grm. metallisches Silber oder 46,66 pC., was 50,11 pC. Silberoxyd entspricht. — Zu einer Elementaranalyse wurden 0,163 Grm. Silbersalz benutzt, aus welchen man 0,2205 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser erhielt.

Das Salz bestand also aus :

36,89	pC.	C
2,30	„	H
10,48	„	O
50,38	„	AgO.

Benzoësaures Silberoxyd soll enthalten :

36,67	pC.	C
2,18	„	H
10,67	„	O
50,68	„	AgO.

Hiernach mufs die durch die übererhitzten Wasserdämpfe gewonnene Säure Benzoësäure sein. Hiergegen liefse sich vielleicht der Einwurf machen, die Zimmtsäure könne etwa durch Einwirkung der Dämpfe in Benzoësäure verwandelt worden sein; für eine solche Umwandlung fehlt jedoch aller Beweis. Die Zimmtsäure läfst sich nämlich, wie bekannt, in unverändertem Zustande sublimiren, wenn man nicht die Wärme so hoch bringt, dafs die Säure zu kochen anfängt, was erst bei 290° C. der Fall ist. Da die Wärme der angewandten Wasserdämpfe nicht 170° C. überstieg, liegt im gegenwärtigen Falle kein Grund vor, irgend eine Umwandlung der Zimmtsäure anzunehmen. Auch habe ich versucht, auf die von

Deville angegebene Weise Benzoësäure aus Tolu-Balsam darzustellen, nämlich durch kohlensaures Natron und Chlorcalcium, und habe zum Theil ähnliche Resultate wie Deville erhalten. Während nämlich Deville nur erwähnt, dafs das kohlensaure Natron Benzoësäure und Harz auflöse, fand ich, dafs neben dem Harze sowohl Benzoësäure als Zimmtsäure aufgelöst wurde.

Das wahre Verhältnifs ist also wahrscheinlich das von Deville vermuthete, nämlich dafs der im Handel vorkommende Tolu-Balsam nicht immer Zimmtsäure und Benzoësäure in gleichem Verhältnisse enthält.

Ueber Cinnameïn und benzoësaures Aethyloxyd im Tolu-Balsam.

Wenn der Tolu-Balsam entweder Cinnameïn oder benzoësaures Aethyloxyd enthielte, wie es Deville vermuthet, so müfsten sich diese Stoffe auf ähnliche Weise daraus abscheiden lassen, wie aus Peru-Balsam Cinnameïn und aus flüssigem Storax Styracin darstellbar sind. Durch Behandeln mit einer Lösung kohlensauren Natrons oder caustischen Kalis läfst sich sowohl Cinnameïn als Styracin von dem gröfsten Theile des anhängenden Harzes befreien. Da der Tolu-Balsam beim Kochen oder Digeriren mit einer Lösung kohlensauren Natrons in eine harte, spröde Masse übergeht, die, an die Luft gebracht, eine rothe Farbe annimmt, während die darüberstehende Flüssigkeit langsam Zimmtsäure und Benzoësäure aufnimmt ohne irgend eine bemerkbare Ausscheidung von Cinnameïn oder einem ähnlichen Körper, so ward die Wirkung von Kalilauge verschiedener Stärke versucht. Kalilauge von 1,06 spec. Gew. brachte selbst bei Erwärmung keine vollständige Auflösung hervor; bei nachfolgendem Abkühlen schied sich kein tropfbarer, dem Cinnameïn ähnlicher Körper ab. Bei Anwendung von Lauge von 1,17 spec. Gew. erhielt man eine klare Lösung, aus welcher auch nichts Cinnameïn-

ähnliches abgeschieden wurde. Bei schliefslicher Anwendung einer Lauge von 1,27 spec. Gew. wurde zuerst eine klare Lösung erhalten, später aber bildete das Ganze eine feste Masse, aus welcher sich bei allmäligem Zusatz von Wasser kein Cinnameïn abschied. Hierauf wurde die Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe auf den durch Destillation mit Wasser vom Tolen befreiten Balsam versucht. Nachdem die überhitzten Wasserdämpfe (170°) einige Zeit auf den Balsam gewirkt hatten, destillirte, wie vorhin erwähnt, Benzoësäure über, ferner eine geringe Menge einer ölartigen Flüssigkeit, die, nach Ergebnifs näherer Untersuchung, aus Benzoësäure, Tolen und etwas übergeführtem Harze bestand. Gleich Deville habe ich bei Reinigung des rohen Tolen ein ölartiges, braungelbes Liquidum, spec. schwerer als Wasser, erhalten. Aber als ich einen Theil dieser Flüssigkeit einer sehr vorsichtigen Destillation unterwarf, erhielt ich kein Destillat, das mit Cinnameïn zu vergleichen wäre. Das Destillat verhielt sich wie unreines Tolen, und der in der Retorte gebliebene Rückstand wie ein Harz.

Wird Cinnameïn einer vorsichtigen Destillation über offenem Feuer unterworfen, so erleidet es leicht eine theilweise Zersetzung, ich habe aber nie bemerkt, dafs das Destillat ein geringeres spec. Gewicht als das Wasser zeigte, so wenig wie ich in dem zurückgebliebenen Reste das Zugegensein einer so bedeutenden Menge Harzes wahrgenommen habe, wie es mit dem Rückstand der hier erwähnten Flüssigkeiten der Fall war. — Ferner ward ein anderer Theil der cinnameïnähnlichen Flüssigkeit einer Destillation mit verdünnter Kalilauge unterworfen. Die hieraus gewonnenen Producte waren ebenfalls ein leichtflüssiges, nach Tolen riechendes Oel ohne Spuren von Cinnameïn, während der Rückstand in der Retorte ein Gemenge von benzoësaurem Kali und Harz war.

Diese Verhältnisse sprechen nach meinem Ermessen entschieden gegen die Ansicht, als ob der Tolu-Balsam Cinnameïn enthalte. Auch war es nach diesen Versuchen nicht anzunehmen, dafs der Balsam benzoësaures Aethyloxyd enthalten könne, dessen Siedepunkt viel niedriger als der des Cinnameïns liegt, und welches sich somit viel leichter mittelst Wasserdämpfen von 170° C. Wärme überdestilliren läfst. — Um diefs indessen näher zu prüfen, wurde der in Kalilauge aufgelöste Balsam einer Destillation unterworfen. In dem dadurch gewonnenen Destillate hätte sich, falls der Balsam eine Aethylverbindung enthalten, Weingeist vorfinden müssen. Das wässerige Destillat wurde über Kalk destillirt und das so erhaltene Destillat auf Weingeistgehalt geprüft sowohl mit Chromsäure als mit Schwefelkohlenstoff, Kali und Chlorkupfer, aber ohne dafs irgend eine Spur von Weingeist zu entdecken war. — Hierauf wurde der Tolu-Balsam der Einwirkung von bis zu 260° C. erhitzten Wasserdämpfen unterworfen; bei dieser Wärme nahmen die Dämpfe einen Geruch an, dem ähnlich, welcher durch trockene Destillation des Balsams erhalten wird. Bei Prüfung des hierbei erhaltenen Destillats, das hauptsächlich nur aus Wasser bestand, worin sich ein wenig gelbbraunes Oel befand, das spec. schwerer als Wasser und leicht ausscheidbar war, ergab sich, dafs das Wasser entweder Weingeist oder Holzgeist enthielt. Bei Destillation über Kalk concentrirte sich die Flüssigkeit etwas, so dafs man mit Schwefelkohlenstoff, Kali und Kupfersalz eine so hinreichende Menge eines gelben Kupfersalzes darstellen konnte, dafs das Vorhandensein von Weingeist oder Holzgeist nicht zu bezweifeln war. Da durchaus ähnliche Resultate bei Behandeln des durch Einleiten von Kohlensäure in die kalihaltige Lösung des Tolu-Balsams gewonnenen Harzes mit Wasserdämpfen, die bis zu 260° C. erhitzt waren, erhalten wurden, so halte ich es für ausgemacht, dafs derjenige Stoff,

welcher die gelbe Kupferverbindung hervorbrachte, ein Product und kein Educt des Tolu-Balsams sein müsse, und zwar am wahrscheinlichsten Holzgeist, welcher leicht, wenn auch nur in geringer Menge, durch die trockene Destillation verschiedener Stoffe gebildet wird.

Von den durch die trockene Destillation der Harze des Tolu-Balsams gewonnenen Producten.

Nachdem ich mich durch den obengenannten Versuch davon überzeugt hatte, dafs sich im Tolu-Balsam kein benzoësaures Aethyloxyd vorfinde, liefen meine nachherigen Versuche zunächst darauf hinaus, zu ermitteln, ob etwa Benzoëäther durch trockene Destillation der im Tolu-Balsam befindlichen Harze gebildet werde. Um die von Deville beschriebenen Schwierigkeiten bei der trockenen Destillation der Harze zu vermeiden, wurden dieselben mit einem ihrem halben Gewichte entsprechenden Quantum grobgestofsenen Bimssteins gemischt, und nachdem dieses Gemenge in eine Retorte von schwer schmelzbarem Glase gebracht war, wurde noch eine Lage Bimsstein über dem Gemenge angebracht. Mit der Erhitzung wurde anfangs sehr behutsam verfahren und die Wärme langsam bis zu einer starken Rothglühhitze gesteigert. Die Destillation ging vollkommen ruhig unter Entwickelung schwerer, weifser, in der Vorlage leicht sich verdichtender Dämpfe von Statten. Ein Aufschäumen in der Retorte war nicht bemerkbar, und nach 4 bis 5 Stunden gingen weder Dämpfe noch Oel mehr über. Das Destillat von 16 Loth Harz betrug 2 Loth saures Wasser und 5 Loth von einer gelbbraunen, ölartigen, durchaus klaren, sauren Flüssigkeit, die einen brandigen Geruch hatte und spec. schwerer als Wasser war. Um eine gröfsere Quantität zu gewinnen, wurden mehrere ähnliche Destillationen mit gleichem Resultate vorgenommen. Als das saure Wasser des Destillats abgeschieden war, wurde

der Rest einer gebrochenen Destillation unterworfen. Man sammelte denjenigen Theil des Destillats, der unter 180° C. kochte, für sich auf; vom Rückstande wurde der gröfste Theil durch Einleiten eines Stromes überhitzter Wasserdämpfe (170 bis 180° C.) durch denselben überdestillirt. Dieses Verfahren wählte ich, weil ich erfahren habe, dafs dadurch ein gröfseres Quantum der theerartigen Theile zurückgehalten wird und das so erhaltene Destillat sich weit leichter reinigen läfst, als durch wiederholte Destillationen über offenem Feuer. — Die überdestillirte Flüssigkeit war spec. schwerer als das mitfolgende Wasser und schied sich von diesem auf gewöhnliche Weise ab. Nun wurde abermals eine gebrochene Destillation dieser Flüssigkeit und zwar so vorgenommen, dafs dasjenige, was überging, während der Siedepunkt der Flüssigkeit sich unter 198° C. befand, für sich, und dasjenige, was überdestillirte, während das in die kochende Flüssigkeit eingesenkte Thermometer von 198 bis auf 205° C. stieg, ebenfalls für sich gesammelt wurde. Diese letztere ölartige Flüssigkeit, die spec. schwerer als Wasser war und das Licht sehr stark brach, mufste ich als eine Flüssigkeit betrachten, die dem Benzoëäther Deville's entspräche. Ich suchte vergeblich eine erhebliche Quantität mit einem festen Siedepunkt zu erhalten; bei Fortsetzung der Destillation stieg der Siedepunkt allmälig, und derjenige Theil des Destillats, dessen Siedepunkt ungefähr 209° C. betrug, verhielt sich, nach Ergebnifs späterer Versuche, demjenigen Theile des Destillats sehr gleich, dessen Siedepunkt sich zwischen 198 und 205° C. befand. — Um die erhaltenen Destillate des Tolu-Balsams um so leichter mit benzoësaurem Aethyloxyd und benzoësaurem Methyloxyd vergleichen zu können, wurden diese beiden Aetherarten dadurch dargestellt, dafs man Benzoësäure in Weingeist und in Holzgeist auflöste, Chlorwasserstoff zuleitete, die abgeschiedenen Aetherarten zuerst mit Wasser, dann mit

etwas aufgelöstem kohlensaurem Natron abwusch, sie hierauf mittelst Chlorcalcium trocknete und später die vom Salze abgegossenen Flüssigkeiten destillirte. Bei diesen Destillationen trat bei dem benzoësauren Methyloxyd sehr schnell ein fester Siedepunkt ein, nämlich bei 198,75° C., und bei dem benzoësauren Aethyloxyd bei 207,5° C.

Schon hierdurch kam ich auf die Vermuthung, dafs die aus dem Tolu-Harze dargestellten Flüssigkeiten, deren Siedepunkt nicht zu einer solchen Gleichförmigkeit zu bringen war, mehrere Stoffe enthalten müfsten.

Durch Verbrennen von 0,263 Grm. dieser Flüssigkeit wurden 0,691 Grm. Kohlensäure und 0,1465 Grm. Wasser erhalten.

Durch Verbrennen von 0,357 Grm. Flüssigkeit wurden 0,926 Grm. Kohlensäure und 0,202 Grm. Wasser erhalten; diesen Resultaten entsprechen :

	I.	II.
C	71,54	71,50
H	6,17	6,26.

In benzoësaurem Methyloxyd sind enthalten :

C	70,628
H	5,867.

In benzoësaurem Aethyloxyd sind enthalten :

C	72,040
H	6,649.

Obige Analysen sind also nicht entscheidend und können es schwerlich werden. Eben so wenig liefs sich reiner Weingeist oder Holzgeist mit Sicherheit aus der verhältnifsmäfsig kleinen Quantität darstellen, die mir vom Destillat der Tolu-Harze zu Gebote stand. Um also zu bestimmteren Resultaten zu gelangen, entschlofs ich mich zuerst zur Prüfung der lichtbrechenden Kraft des benzoësauren Aethyloxyds und des Destillats der Tolu-Harze, welches letztere mir eine Mischung

von benzoësaurem Methyloxyd und einer anderen Substanz zu sein schien. Da der Brechungsexponent für einen einzelnen Theil des durch das benzoësaure Aethyloxyd gegebenen Farbenbildes, und der Brechungsexponent für den entsprechenden Theil des durch das benzoësaure Methyloxyd hervorgebrachten Farbenbildes, nicht mehr von einander abweichen als die Siedepunkte oder specifischen Gewichte dieser Flüssigkeiten, so war lediglich durch Vergleichung des relativen Verhältnisses der Brechungsexponenten unter sich, oder wohl richtiger der Farbenzerstreuung, auf diese Weise eine nähere Auskunft zu hoffen.

Herr Professor Holten hatte die Güte, die in dieser Beziehung erforderlichen Versuche anzustellen, welche folgende Brechungsexponenten ergaben:

	Aeufserste rothe Strahlen	Gelbe Strahlen	Zwischen den grünen und blauen Strahlen	Zwischen den blauen und violetten Strahlen
Benzoësaures Aethyloxyd . .	1,5013	1,5093	1,5203	1,5294
„ Methyloxyd . .	1,5113	1,5196	1,5325	1,5388
Das Destillat des Tolu-Harzes	1,5327	1,5409	1,5544	1,5624

Werden diese Zahlen durch graphische Linien dargestellt, so ergiebt sich, dafs die Linien für das benzoësaure Methyloxyd und das Destillat des Tolu-Harzes unter sich paralleler sind als irgend eine dieser Linien mit der Linie für das benzoësaure Aethyloxyd.

Diefs war schon eine neue Bestätigung meiner Vermuthung, dafs das Destillat des Tolu-Harzes nicht benzoësaures Aethyloxyd sei; jedweder Zweifel in dieser Beziehung wurde aber durch folgendes Verfahren gehoben. Die Flüssigkeit wurde durch Kochen mit concentrirter Kalilauge zersetzt; das Destillat ward einer Behandlung mit Chlorcalcium und Erhitzung im Wasserbad unterworfen, um Weingeist überzudestilliren, und als ein solcher nicht erhalten wurde, sondern nur eine Spur einer in Wasser schwer löslichen Flüssigkeit, ward der

in der Retorte befindlichen Chlorcalcium-Verbindung Wasser zugesetzt. Durch Destillation dieses Gemenges wurde eine Flüssigkeit erhalten, die, nachdem sie theilweise mit Kalk entwässert und mit Oxalsäure und Schwefelsäure gemischt und destillirt worden, Krystalle von oxalsaurem Methyloxyd lieferte. Bei 45° C. schmolzen diese Krystalle und beim Kochen derselben mit Wasser war ein entschiedener Geruch nach Holzgeist wahrzunehmen.

Mit Weingeist giebt die Oxalsäure bekanntlich den flüssigen Oxaläther, der mit dem krystallisirten oxalsauren Methyloxyd nicht verwechselt werden kann.

Ich halte es somit für ausgemacht, dafs durch Behandeln des Tolu-Balsams oder vielmehr der aus demselben gewonnenen Harze in obiger Weise unter anderen Producten auch benzoësaures Methyloxyd, aber kein benzoësaures Aethyloxyd gewonnen wird.

Aufser benzoësaurem Methyloxyd enthielt das rohe Destillat der Tolu-Harze Benzoën und Phenyl. Deville erwähnt des Phenyls nicht unter denjenigen Producten, die er durch trockene Destillation der Tolu-Harze erhielt; ja er äufsert sogar die Meinung, es könnten in der von ihm dargestellten Flüssigkeit, die bei 209° C. kochte und die er nach ihrer Elementarzusammensetzung für benzoësaures Aethyloxyd hielt, keine fremden Stoffe, aufser etwa nur wenige Benzoësäure, enthalten sein. Aus diesem Grunde meint er, dafs diejenige Flüssigkeit, die er für benzoësaures Aethyloxyd hielt, nicht benzoësaures Methyloxyd sein könne, weil sie mehr Kohlenstoff enthalte, als sich in dieser Verbindung vorfinde.

Es begreift sich indessen leicht, dafs ein Gemenge von vielem benzoësaurem Methyloxyd mit wenigem Phenyl eine ähnliche Zusammensetzung wie Benzoëäther haben könne, und ich nehme daher an, dafs Deville, bei Nichtberücksichtigung

dieses Verhältnisses, sich habe verleiten lassen, ein zu grofses Vertrauen auf die Resultate seiner Elementaranalysen zu setzen. Diese Ansicht wird ferner durch das Verfahren Deville's, den Aether aus dem rohen Destillat der Tolu-Harze zu gewinnen, bestätigt. Er empfiehlt nämlich, für sich aufzusammeln, was bei einer Wärme unter 200° C. überdestillirt; von dem Reste in der Retorte wird nur ⅘ überdestillirt und das erhaltene Destillat wird abermals zu wiederholten Malen umdestillirt, allezeit mit der Vorsicht, jede Destillation nur so lange fortzusetzen, bis ⅘ des Liquidums überdestillirt ist. Bei dem von ihm angestellten Versuche erstarrten die Rückstände beim Abkühlen, was Deville freier Benzoësäure zuschreibt. — Bei diesem Verfahren ist es kaum möglich, ein chemisch reines Product zu erhalten, besonders wenn man nicht mit sehr grofsen Quantitäten arbeitet, was Deville ausdrücklich bemerkt, nicht gethan zu haben.

Benzoën oder Toluol

ergab die von Deville angegebenen Eigenschaften. Der Einwirkung der Atmosphäre in ähnlicher Weise wie Tolen ausgesetzt, verdampfte diese Flüssigkeit gänzlich, ohne irgend eine Spur zu hinterlassen.

Die Harze im Tolu-Balsam.

Nach der Angabe E. Kopp's finden sich im Tolu-Balsam aufser Tolen und Zimmtsäure noch zwei Harze, von welchen das von ihm benannte α Harz in Weingeist leicht löslich sein soll; auch soll es, bei gleichzeitiger Einwirkung von Kalilauge und dem Sauerstoff der Atmosphäre, leicht in das zweite Harz übergehen, das er mit dem Namen β Harz belegt. Dieses letztere Harz soll in Weingeist und Aether weniger löslich sein, und besteht angeblich aus $C_{18}H_{10}O_5$.

Dafs α Harz ein bestimmter chemischer Stoff sei, möchte ich bezweifeln; indessen sind meine Versuche in dieser Be-

ziehung noch zu unvollständig, als dafs ich mich hierüber zur Zeit auslassen dürfte; dagegen habe ich bei dem Ausziehen des mit Wasserdämpfen behandelten Rückstandes von Tolu-Balsam zuerst mit schwachem, dann stärkerem Weingeist einen Rückstand erhalten, der in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl fast unlöslich, wovon jedoch ein grofser Theil in Kalilauge löslich war. Als die filtrirte kalihaltige Lösung mit Salzsäure gefällt wurde, ward ein gallertartiger Niederschlag erhalten, der, auf ein Filter gebracht, fast ganz wie Thonerdehydrat aussah. Dieser Niederschlag wurde mit kochendem Wasser ausgewaschen, und als er nicht mehr beim Glühen auf Platinblech Asche hinterliefs, ward er getrocknet und einer Elementaranalyse unterworfen. Von 0,236 Grm. wurden 0,5895 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser, oder 68,18 pC. C und 6,24 pC. H erhalten, welche Resultate recht gut mit der von Kopp aufgestellten Formel für β Harz, $C_{18}H_{10}O_{5}$, übereinstimmen. Diese verlangt nämlich 68,46 pC. C und 6,32 pC. H.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Harzes mit der der meisten anderen Harze, so wird hier weniger Kohlen- und Wasserstoff als in den übrigen gefunden; daher die Thatsache, dafs dieses Harz bei der trockenen Destillation andere und zwar kohlenärmere Verbindungen als gewöhnliche Harze liefert, weniger überrascht. — Dadurch, dafs er Salpetersäure auf dieses Harz wirken liefs, erhielt Kopp Benzoësäure. Durch langes Kochen dieses Harzes mit Kali und braunem Bleioxyd erhielt ich einen in Weingeist leicht löslichen Körper, der ungefähr wie α Harz aussah, aber 3 pC. Asche enthielt.

Durch Verbrennen mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali wurden von 0,208 Grm. so verwandelten Harzes 0,476 Grm. Kohlensäure und 0,099 Grm. Wasser, so wie von 0,189 Grm. Harz 0,430 Grm. Kohlensäure und 0,09 Grm. Wasser erhalten.

Nach Abzug des Gewichts der Asche entsprechen obige Quantitäten Kohlensäure und Wasser:

	Erste Analyse	Zweite Analyse
C	64,26	63,74
H	5,43	5,43
O	30,31	30,83.

Flüssiger Storax.

Dieser Balsam hat zu vielen Untersuchungen Anlafs gegeben, denen zufolge die meisten Chemiker jetzt annehmen, dafs die Hauptbestandtheile dieses Balsams aus einer zusammengesetzten Aetherart (Styracin), harzigen Körpern, Zimmtsäure und einem flüchtigen Kohlenwasserstoff (Styrol) gebildet werden.

Durch Destillation des reinen Styracins mit Kalilauge wird das sogenannte Styron gewonnen, das als eine Art Alkohol betrachtet werden kann.

Wird dagegen nach Abdestilliren des Styrols der flüssige Storax mit caustischem Kali destillirt, so wird das sogenannte Styracon erhalten, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist. — Bei meinen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Peru-Balsams ward ich auch veranlafst, den flüssigen Storax verschiedenen Behandlungen zu unterwerfen. Die früheren, von Strecker und Wolff angegebenen Verhältnisse bewährten sich. Da ich aber eine leichtere Methode, reines Styracin darzustellen, angewandt, auch zum Theil die Verwandlungen der aus Storax erhaltenen Producte durch Einwirkung der Atmosphäre näher geprüft habe, so werde ich dem schon Bekannten noch Einiges hinzufügen.

Das Styracin wurde dargestellt, indem zuerst, um Styrol zu erhalten, der flüssige Storax mit Wasser destillirt wurde; dann ward der zurückgebliebene Rest zu wiederholten Malen mit einer concentrirten Lösung kohlensauren Natrons aus-

gekocht. Diefs bewirkte eine Auflösung der Zimmtsäure, und der Rest theilte sich in ein festeres, dunkles Harz, das zu Boden sank, während das spec. leichtere, flüssige Styracin abgegossen wurde. Das so noch hellbraune Styracin ward in einen Kolben gethan, der ins Oelbad eingesenkt wurde, dessen Temperatur man bei 180° C. unterhielt. Hierauf wurden überhitzte Wasserdämpfe durch das Styracin geleitet. Die Erhitzung der Wasserdämpfe geschah mittelst Leitung derselben durch eine dünne Kupferspirale von 3 Ellen Länge, die in einem Oelbade angebracht war, dessen Wärme bei 180° C. unterhalten wurde.

Das Styracin destillirte hierbei über in Gestalt einer milchigen, weifsen Flüssigkeit von ölichtem Ansehen. Von dem anhängenden Wasser befreit bildete es eine klare, etwas gelbliche Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 16½° C. 1,085 betrug. Bei Stehenlassen in offenen Gläsern krystallisirte die Flüssigkeit; die Krystalle waren jedoch schwach gefärbt. Durch Auflösen in kochendem Weingeist und späteres Abkühlen dieser Lösung wurde der erste Anschufs der Krystalle gänzlich ungefärbt erhalten. — Ueber Schwefelsäure getrocknet und mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt gaben 0,235 Grm. dieser Krystalle 0,706 Grm. Kohlensäure und 0,1345 Grm. Wasser, welche Resultate 81,912 pC. C und 6,39 pC. H entsprechen, also übereinstimmend mit den älteren Analysen.

Das aus dem Styracin dargestellte Styron wurde ebenfalls von der von Toel und Wolff angegebenen Zusammensetzung gefunden.

Durch Behandeln des Styrons sowohl als des Styracons mit Kali und Schwefelkohlenstoff habe ich Salze erhalten, welche denen des xanthogensauren Kalis ähnliche Eigenschaften besafsen, nämlich mit Kupferoxydsalzen einen braunen, nach einiger

Zeit gelb werdenden Niederschlag, und mit salpetersaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag zu geben.

Durch Auflösen von Styron und Styracon, jedes für sich, in reinem Steinöl, bevor Schwefelkohlenstoff und pulverisirtes Kalihydrat zugesetzt wird, bewirkt man eine Befreiung der Kalisalze vom überschüssigen Schwefelkohlenstoff, Styron und Styracon.

Die nach 12stündigem Stehenlassen erhaltene Salzmasse wurde abfiltrirt und in wenigem Wasser aufgelöst. Aus diesen Lösungen wurden die Salze reiner erhalten. Eine Auflösung der unreinen Salze in grofsen Quantitäten Wasser bewirkte eine Zersetzung derselben.

Das von mir zu verschiedenen Zeiten dargestellte Styracon kochte bei 230° C. und war ein wenig spec. schwerer als Wasser; es zeigte sich aber keine befriedigende Uebereinstimmung in den Resultaten der Elementaranalysen des aus verschiedenen Portionen Storax gewonnenen Styracons; doch fanden sich im Durchschnitt 79,6 pC. Kohlenstoff und 8,5 pC. Wasserstoff.

Um die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Styracon und Styron zu vergleichen, wurden 3,083 Grm. Styracon in eine kleine tubulirte Retorte gethan, in deren Tubus eine dünne, knieförmige, an beiden Enden offene Röhre angebracht ward. Gleichfalls wurden 1,465 Grm. Styron in eine andere Retorte gebracht. Beide Retorten wurden an ein Fenster gestellt, wo sie ab und zu starkem Sonnenschein ausgesetzt waren. Wie nachfolgende Tabelle zeigt, wurden die Retorten von Zeit zu Zeit gewogen.

Die Retorte mit Styracon wog:

	1853	Grm.
	April	
Am	9.	43,106
„	14.	43,118
„	16.	43,122
„	28.	43,154
	Mai	
„	6.	43,176
„	9.	43,181
„	14.	43,188
„	20.	43,198
	Juni	
„	2.	43,222
Am	20.	43,234
	Juli	
„	1.	43,240
	August	
„	21.	43,279
„	31.	43,286
	Oct.	
„	25.	43,306
	Nov.	
„	19.	43,306
„	23.	43,271

Die Retorte mit Styron wog:

	1853	Grm.
	Mai	
Am	4.	15,685
„	6.	15,687
„	14.	15,6885
„	17.	15,689
„	28.	15,700
	Juni	
„	4.	15,710
„	20.	15,716
	Juli	
„	1.	15,727
	August	
Am	21.	15,743
„	31.	15,747
	Sept.	
„	19.	15,747
	Oct.	
„	25.	15,756
	Nov.	
„	19.	15,7565
	Dec.	
„	23.	15,774

Die Retorte mit Styracon wog:
am 2. Februar 1854 43,255 Grm.

Die Retorte mit Styron wog:

	1854	Grm.
	Febr.	
Am	2.	15,739
	April	
„	23.	15,738
	Mai	
„	24.	15,7485
„	28.	15,752
„	31.	15,754
	Juni	
„	7.	15,750
„	15.	15,757
„	27.	15,761
	Juli	
Am	5.	15,763
„	14.	15,765
„	28.	15,775
	August	
„	15.	15,782
„	24.	15,791
„	29.	15,787
„	31.	15,785
	Sept.	
„	4.	15,785

Die Retorte mit Styracon zerbrach unglücklicherweise und diefs hatte eine Abbrechung der begonnenen Untersuchung zur Folge. — In den 199 Tagen, die vom 9. April bis zum 25. October verstrichen, hatte das Gewicht des Styracons um 0,2 Grm. = 6,5 pC. zugenommen. Vom 25. October bis zum 19. November war keine Veränderung im Gewichte bemerkbar, und vom 19. November bis zum 2. Februar nahm das Gewicht und zwar um 0,081 Grm. ab. — Das Styracon erhielt sich die ganze Zeit über flüssig.

Das Gewicht des Styrons nahm in den ersten 197 Tagen um 0,0715 Grm. = 4,88 pC. zu; in den nächsten 155 Tagen verminderte sich das Gewicht um 0,0185 Grm., worauf wiederum

ein Steigen eintrat, das vom 23. April bis zum 4. September 1854 0,047 Grm. = 3,2 pC. betrug. Die Gewichtszunahme des Styrons während dieser Aufbewahrung betrug demnach über 8 pC.

Während der ersten 10 Tage behielt das Styron die feste Form bei; am 11. Tage schmolz es, krystallisirte aber die folgende Nacht aufs neue; am 12. Tage schmolz es abermals und wurde nicht mehr fest. Nach und nach ward ein deutlicher Geruch von Bittermandelöl bemerkbar, und der über der Flüssigkeit befindliche Dampf röthete Lackmuspapier.

Am 5. September wurde das verwandelte Styron mit einer concentrirten Auflösung von saurem schwefligsaurem Kali geschüttelt. Da nach 24 Stunden dennoch keine Bildung von Krystallen erfolgte, wurde die Mischung mit Aether geschüttelt und die Salzlösung mittelst eines Scheidetrichters entfernt. Nach Verdampfung des Aethers ward der übriggebliebene Rest mit kohlensaurem Natron digerirt; nach 12 Stunden trennte sich die wässerige Auflösung vom spec. schwereren Styron ab. Die Natronauflösung ward mit etwas Salpetersäure gesättigt und mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der hierdurch entstandene unbedeutende Niederschlag ward bereits nach einer halben Stunde, wie die darüber stehende Flüssigkeit, schwarz.

Eine erkennbare Menge benzoësaures oder zimmtsaures Silberoxyd war nicht wahrzunehmen.

Als das gut ausgewaschene Styron über Platinschwarz gegossen ward, entwickelte sich nach 24 Stunden ein deutlicher Geruch von Cinnamylwasserstoff.

Die Einwirkung der Luft scheint demnach eine nur sehr langsame Verwandlung des Styrons zu bewirken, und das erhöhete Gewicht rührt wahrscheinlich grofsentheils nur von der Feuchtigkeit der Atmosphäre her.

Hinsichtlich der Umwandlung des Styracons durch Platinschwarz habe ich gefunden, dafs es, gleich dem Styron, Cinnamylwasserstoff liefert; die Verwandlung geschieht jedoch, dem Anscheine nach, etwas langsamer.

Auch Styrol habe ich der Einwirkung der Atmosphäre längere Zeit ausgesetzt und gefunden, dafs, während es zum Theil in Metastyrol verwandelt wurde (übereinstimmend mit den Erfahrungen der Herren Blyth und Hofmann über Styrol, welches in ein Glasgefäfs eingeschmolzen war), dennoch gleichzeitig eine merkliche Menge Sauerstoff aufgenommen wurde. Da diese Versuche gleichzeitig mit ähnlichen mit Cinnamol vorgenommen wurden, wird ein Näheres hierüber im Nachfolgenden mitgetheilt werden.

(Der Schlufs dieser Abhandlung folgt im nächsten Heft).

Ueber die Einwirkung des phosphorsauren Natrons auf Flufsspath in der Glühhitze;

von *H. Briegleb.*

Die nachfolgende Arbeit ist auf Anregung des Herrn Professors J. v. Liebig und in dessen Laboratorium zu München von mir ausgeführt worden. Ich sage ihm für die Güte, mir dieselbe als Gegenstand einer Untersuchung zu überlassen, so wie für den freundlichen Rath, mit welchem er stets bereit war mich zu unterstützen, hiermit meinen wärmsten Dank, ebenso meinem früheren Lehrer, Herrn Professor Wöhler in Göttingen, der mir trotz der Entfernung jede gewünschte Aufklärung mittheilte und mich zu neuen Versuchen ermunterte.

Die leitende Idee bei der Arbeit war, die Einwirkung des phosphorsauren Natrons auf den Flufsspath in der Glühhitze zu untersuchen, und zu ermitteln, ob sich nicht hierauf eine practisch brauchbare Methode zur Darstellung von Fluornatrium gründen liefse, welches als sehr bequemes Material für die Darstellung von Fluorverbindungen überhaupt dienen könnte.

Die Darstellung der Fluorverbindungen ist bis jetzt mit so grofsen Schwierigkeiten verknüpft; sie kann namentlich nur in so kleinen Mengen auf einmal vorgenommen werden, dafs gewifs nur hierin der Grund zu suchen ist, wefshalb unsere Kenntnifs derselben in vieler Hinsicht noch so mangelhaft ist, und namentlich von einer Anwendung in der Technik bisher fast gar nicht die Rede sein konnte. Und gewifs wird diese Klasse von Körpern, die sich durch sehr auffallende Eigenschaften auszeichnen, in Zukunft noch eine bedeutende Rolle spielen; das Rohmaterial, der Flufsspath, ist in hinreichender Menge vorhanden, und das Uebrige ist eine Aufgabe der Chemiker, die sie, vielleicht nach manchem vergeblichen Versuch, früher oder später lösen werden.

Die Phosphorsäure ist in den in der Natur vorkommenden Verbindungen fast immer in der Form von dreibasischer Phosphorsäure, gebunden an drei Aequivalente Basis enthalten. Es gehören hierher fast alle Mineralien, deren Zusammensetzung sicher gekannt ist, namentlich die Gruppe, zu welcher Apatit, Pyromorphit u. s. w. gehören; dann Triphyllin, Eisenblau, Libethenit, Uranglimmer; die grofsen Lager von faserigem Apatit in Spanien. Ferner die feuerbeständigen Bestandtheile der Knochen, welche uns als Hauptmaterial zur Darstellung von Phosphor und Phosphorsäure, als Dünger, so wichtig sind. Es war also indicirt, da namentlich beim Kalk diefs Verhältnifs so allgemein vorkommt, für die folgenden Versuche das dreibasisch-phosphorsaure Natron als Ausgangspunkt zu

wählen, so dafs bei einer vollständigen Zersetzung des Flufsspaths geradeauf dreibasisch-phosphorsaurer Kalk und drei Aequivalente Fluornatrium entstehen mufsten.

$$3\,NaO,\ PO^5 \text{ u. } 3\,CaF = 3\,CaO,\ PO^5 \text{ u. } 3\,NaF.$$

Zu den Versuchen wurde das gewöhnliche phosphorsaure Natron : $2\,NaO,\ HO,\ PO^5 + 24\,HO$ verwendet, welches durch Glühen wasserfrei gemacht und dabei in pyrophosphorsaures Salz, $2\,NaO,\ PO^5$ verwandelt wurde. Es mufste daher zu der zu schmelzenden Masse noch ein Atom kohlensaures Natron gesetzt werden, um, unter Entweichen der Kohlensäure, $3\,NaO,\ PO^5$ zu bilden. Der Flufsspath wurde sehr fein gepulvert und mit den übrigen Materialien in einer Reibschale gemengt. Nach Aequivalenten*) berechnet müfste folgendes Verhältnifs genommen werden :

$$2\,NaO,\ PO^5 = 133,\ NaOCO^2 = 53,\ 3\,CaF = 117,$$

oder in annähernden kleineren Zahlen ausgedrückt :

$$2\,NaO,\ PO^5 = 2\tfrac{1}{2} \text{ Theil},\ NaOCO^2 = 1 \text{ Th.},\ 3\,CaF = 2\tfrac{1}{2} \text{ Th.}$$

Eine solche Mischung wurde in einen hessischen Tiegel eingetragen, dieser in einen gutziehenden, mit Schornstein versehenen tragbaren Ofen gestellt und nun langsam angeheizt, da die Kohlensäureentwickelung bei der Bildung von $3\,NaO,\ PO^5$ zu dieser Vorsicht nöthigte. Nachdem die Entwickelung derselben aufgehört hatte, wurde stärkere Hitze gegeben, so dafs die Mischung vollkommen flüssig wurde, und dabei öfters mit einem thönernen Pfeifenstiel umgerührt, da sich der Inhalt des Tiegels in zwei Schichten trennte, in eine taigartige untere, und eine vollkommener flüssige obere. Die Temperatur überstieg eine mäfsige Rothglühhitze nicht. Nachdem der Tiegel etwa $\tfrac{1}{4}$ Stunde im Feuer gewesen war,

*) Ich bemerke hierbei, dafs ich überall die in Wöhler's „practischen Uebungen in der chemischen Analyse" angegebenen Aequivalentzahlen benutzt habe.

wurde der Inhalt auf eine eiserne Platte ausgegossen, was sich ausführen liefs, ohne dafs im Tiegel erheblich viel zurückblieb. Die so erhaltene Schmelze hatte ein sehr krystallinisches Aussehen, war ziemlich fest, hart und klingend und von röthlichgrauer Farbe. Sie blieb an der Luft unverändert. Die letzten Antheile, welche aus dem Tiegel herausgegossen wurden, bildeten ein Haufwerk, bestehend aus einer Menge von kleinen Krystallnadeln, die in einander verfilzt waren, und namentlich da besonders erschienen, wo in der Masse eine Blase oder Höhlung vorhanden war. Diese Krystalle waren in Wasser ganz unlöslich, und erwiesen sich, unter das Mikroscop gebracht, als Krystalle von Apatit; sie zeigten zum Theil die Combination eines stumpfen Bipyramidaldodekaëders mit dem sechsseitigen Prisma, so dafs ersteres gegen die Flächen des letzteren aufgesetzt erschien, und zwar war bei den besser ausgebildeten Krystallen das Bipyramidaldodekaëder an beiden Enden gleichmäfsig vorhanden. Bei weitem die meisten Krystalle zeigten nur das sechseitige Prisma mit den Endflächen; sämmtliche Krystalle waren in der Richtung der Hauptachse sehr verlängert. Diese Bildung von Apatit ist schon früher von Manrofs beobachtet worden*). Das Bipyramidaldodekaëder, welches er beobachtete, war jedoch gegen die Ecken des sechsseitigen Prismas aufgesetzt. Aufserdem stimmen meine Beobachtungen über diese Bildung von Apatit ganz mit den seinigen überein; er wandte entwässertes phosphorsaures Natron und Flufsspath bei seinem Versuche an.

Die so erhaltene Schmelze wurde nun sehr fein gepulvert und mit Wasser in einem Silberkessel ausgekocht. Es löste sich aber verhältnifsmäfsig nicht viel auf, auch wurde

*) Diese Annalen LXXXII, 353. Vgl. auch Forchhammer's Abhandlung über die künstliche Bildung von Apatit, diese Annalen XC, 77.

lange Zeit dazu erfordert. Besonders wenig wurde in einem Fall erhalten, wo nicht lange genug und bei zu geringer Hitze geschmolzen worden war.

Der wässerige Auszug gab abgedampft und in einen Platintiegel mit Schwefelsäure versetzt eine starke Reaction auf Flufssäure, allein er enthielt auch sehr viel phosphorsaures Alkali und reagirte stark alkalisch. Die erhaltene Menge Fluornatrium stand in gar keinem Verhältnifs zur berechneten Quantität. Es erschien, wie gewöhnlich, in krystallinischen Rinden, die sich während des Abdampfens ausschieden; denn da es in heifsem Wasser nicht mehr löslich ist als in kaltem, so erhält man es in gröfseren Krystallen nur durch freiwilliges Verdunsten; es verknisterte beim Erhitzen, und war sehr langsam und nur in einer sehr grofsen Menge Wasser aufzulösen; selbst ganz fein gepulvert, waren oft mehre Tage nothwendig, um eine gesättigte Auflösung zu erhalten. Ich befreite es daher durch Schütteln mit Wasser, das dreimal erneuert wurde, von dem meisten phosphorsauren Natron, löste es dann in einer Platinschale vollkommen auf, dampfte das meiste Wasser ab, und verfuhr mit dem erhaltenen Salz ebenso zum zweitenmale. Eine Probe gab jetzt, mit Silberlösung versetzt, keine Reaction mehr auf Phosphorsäure. Von dem so gereinigten Fluornatrium machte ich folgende Analyse.

Die Substanz wurde zerrieben und in einem Platintiegel längere Zeit bei 200° erhitzt. Ihr Gewicht betrug darauf 1,345 Grm. Diese wurden vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt, der Ueberschufs derselben nach Austreibung aller Flufssäure abgeraucht, und hierauf das schwefelsaure Natron unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln geglüht und gewogen. Ich erhielt so 2,268 Grm. ganz neutrales schwefelsaures Natron. Diese 2,268 Grm. $NaOSO^3$ entsprechen aber 0,735 Grm. Na, enthalten in 1,345 Grm. NaF. Diefs entspricht 54,62 pC. Na.

Die Berechnung verlangt für das NaF 54,76 pC. Das angewendete Fluornatrium war also ganz rein.

Obgleich sich also auf diesem Wege reines Fluornatrium erhalten läfst, so ist doch die Ausbeute zu gering und die Operation zu mühsam und zeitraubend, ganz abgesehen von dem Preis des phosphorsauren Natrons, um die Methode zur practischen Anwendung empfehlen zu können. Worin der wahrscheinliche Grund liegt, dafs die Zersetzung nur eine theilweise ist, wird weiter unten ausgeführt werden.

Es wurde ein zweiter Versuch mit der folgenden, etwas abgeänderten Mischung gemacht : CaO, 2 CaF, 2 NaO, PO^5; diefs sollte geben 2 NaF und 3 CaO, PO^5. Das Gemenge schmolz nicht schwierig; auch hier wurden jene Krystallnadeln von Apatit bemerkt. Durch Wasser liefs sich aber nicht mehr ausziehen, wie in dem vorigen Fall, auch die übrigen Umstände waren eher noch weniger günstig. Es hat also dieses Mischungsverhältnifs keinen Vorzug vor dem vorigen.

Da sich gezeigt hatte, dafs allemal Apatit gebildet wurde und phosphorsaures Natron unzersetzt blieb, so wurde der Versuch gemacht, dadurch eine vollständige Zersetzung zu erreichen, dafs der Mischung noch so viel Flufsspath zugesetzt wurde, als nothwendig war, um statt 3 CaO, PO^5 nun Apatit entstehen zu lassen : 3 (3 CaO, PO^5) + CaF. Es wurde also ein kleiner Ueberschufs an Flufsspath zu dem oben angeführten Gemenge gesetzt und wie oben angegeben weiter verfahren. 10 CaF, 3 (2 NaO, PO^5), 3 $NaOCO^2$, = 9 NaF, und 3 (3 CaO, PO^5) + CaF. Es ist 10 CaF = 390, 3 (2 NaO, PO^5) = 399, und 3 $NaOCO^2$ = 159. Ich nahm dem ziemlich entsprechend 2½ Th. CaF, 2½ Th. 2 NaO, PO^5 und 1 Th. $NaOCO^2$. Das Resultat war ein wenig günstiger, doch war der Unterschied von den früheren Versuchen nicht grofs.

Nachdem also feststand, dafs auf solche Weise Fluornatrium, wenn auch nicht in bedeutender Menge, zu erhalten sei, so war noch die Hoffnung vorhanden, dafs die Zersetzung des Flufsspaths mit phosphorsaurem Kali vollständiger gelingen könnte, d. h. Fluorkalium daraus in gröfserer Menge darzustellen sei, als die Erfahrung bei Anwendung der Natronverbindungen gezeigt hatte. Es wurde hier dasselbe Verhältnifs gewählt, wie bei dem letzten Versuch mit phosphorsaurem Natron. Dem nach Aequivalenten berechneten Verhältnisse entsprach ziemlich das von mir angewendete: CaF = 4 Theile, 2 KO, PO^5 = 5 Th., $KOCO^2$ = 2 Th. Die Masse schmolz bedeutend schwieriger als in den vorigen Fällen, sah krystallinisch aus, doch nicht in dem Mafse, wie die früheren Schmelzen, und wurde nach mehrstündigem Liegen an der Luft feucht. Diefs rührte von dem phosphorsauren Kali her, welches bekanntlich sehr zerfliefslich ist. Sie zerfiel jedoch nicht, selbst nach mehrtägigem Liegen in Wasser, und mufste defshalb, wie die früheren Schmelzen, vor dem Auskochen gepulvert werden. Der wässerige Auszug reagirte zwar auf Fluor, enthielt jedoch so wenig Fluorkalium, dafs dieses nicht in Substanz dargestellt werden konnte. Eine Wiederholung des Versuchs gab dasselbe ungünstige Resultat, und es wurden daher diese Versuche nicht weiter fortgesetzt.

Sämmtliche Schmelzungen sind in hessischen Tiegeln vorgenommen worden, weil eiserne sehr stark angegriffen werden, und namentlich der Deckel, wenn er von Eisen ist, leicht zu Grunde geht.

Ich habe ausdrücklich bemerkt, dafs das Ausziehen der geschmolzenen Masse in den beschriebenen Versuchen in der Siedhitze geschah, und zwar unter stürmischem Kochen; der am Boden des Kessels liegende Schlamm stiefs dabei so, dafs

ein anderes als ein metallenes Gefäfs die Operation nicht ausgehalten hätte. Ein von dem beschriebenen ganz verschiedenes Resultat erhält man nun, wenn jene Schmelze auf dem Wasserbade, oder auf einem ganz gelinde erwärmten Sandbade, ohne Anwendung einer bis zum Sieden gesteigerten Hitze mit Wasser behandelt wird. Man kann diefs natürlich ohne Gefahr in einer Porcellanschale vornehmen; wenn die Masse feingepulvert und mit der gehörigen Menge Wasser etwa 6 Stunden lang behandelt worden ist, so filtrirt man, und dampft die Lösung ebenfalls auf dem Wasserbade ein, und zwar kann man sie ziemlich stark concentriren. Läfst man sie hierauf 24 Stunden stehen, so erhält man eine sehr reichliche Menge von schönen wasserklaren Krystallen, die sich bei näherer Betrachtung als reguläre Octaëder erweisen, mehr oder weniger verzerrt, je nachdem sie in ihrer Bildung durch die Wände des Gefäfses beeinträchtigt worden sind. Sie zeigen nicht selten Spuren von den Flächen des Würfels und Rhombendodekaëders, als Abstumpfungen der Ecken und Kanten, doch sind letztere Formen immer nur ganz untergeordnet vorhanden. Die Krystalle sind hart, in Wasser schwerlöslich, und von ekelhaft alkalischem Geschmack. Im Glaskolben erhitzt schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; es entwickelt sich eine grofse Menge Wasser, mit der Verflüchtigung der letzten Antheile Wasser decrepitirt der übrige Rückstand ziemlich heftig.

Dieses Verhalten und die Krystallform zeigten sogleich, dafs diese Krystalle einer ganz neuen Verbindung angehören müfsten. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen eigelben Niederschlag, die darüberstehende Flüssigkeit ist neutral; mit Schwefelsäure versetzt entwickelt sich viel Flufssäure. Daraus ergiebt sich, dafs die neue Verbindung ein wasserhaltiges Doppelsalz von dreibasisch-phosphorsaurem Natron und Fluornatrium sein müsse.

Die schönsten Krystalle wurden erhalten, als ich einmal die mit Wasser behandelte Masse nicht abfiltrirte, sondern die Lösung mit dem unlöslichen Rückstand freiwillig verdunsten liefs. Es hatten sich eine Menge bis zwei Linien grofser Octaëder von aufserordentlicher Klarheit und Regelmäfsigkeit auf dem Schlamm gebildet, da dieser ihrer Ausbildung nach allen Richtungen hin keinen Widerstand entgegensetzte. Ich befreite die Krystalle von dem anhängenden Schlamm einfach dadurch, dafs ich die ganze Masse auf ein Sieb mit weiten Maschen gab und so den meisten Schlamm ablaufen liefs; der dann noch anhängende wurde mit etwas kaltem Wasser hindurchgespült. Die Krystalle verloren dabei nicht einmal ihren Glanz, da sie in kaltem Wasser schwerlöslich sind.

Auch zu einer andern interessanten Beobachtung gab dieses Verfahren Anlafs. In dem weichen und lockeren Schlamme zeigte sich nämlich eine Menge harter zusammenhängender Knollen von regelmäfsiger Gestalt, die sich herausnehmen und mit Wasser abwaschen liefsen, ohne zu zerfallen. Sie übertrafen an Gröfse die Octaëder von dem Salz zum Theil um das Zehnfache, und waren nichts anderes, als grofse Krystalle desselben, in deren Krystallisation der sie umgebende Schlamm mit hineingezogen und zum Aufbau des Octaëders verwendet worden war. Sie besafsen zum Theil sehr deutlich die Form des Octaëders und waren besonders in der Nähe der Kanten gut ausgebildet; während aufserdem der ganze Krystall nur aus verhärtetem Schlamm zu bestehen schien, waren die Kanten auch bisweilen von reinem durchsichtigem Salz gebildet. Die ganze Erscheinung hat die gröfste Aehnlichkeit mit den bekannten Kalkspathkrystallen von Fontainebleau. Denkt man sich den die Krystalle umgebenden Schlamm durch irgend eine Ursache verhärtet und compacter geworden, dann alle löslichen Bestandtheile durch

Wasser entfernt, so würden Pseudomorphosen nach jenen Krystallen zurückbleiben, die dann eine ähnliche Entstehung und ein ähnliches Aussehen hätten, wie die Pseudomorphosen nach Kochsalz im Bitterkalkmergel der Wesergegend*).

Kocht man die Lösung des Salzes und concentrirt sie auf diese Weise, so scheidet sich bei einem gewissen Punkte Fluornatrium aus. Hat man das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so erhält man beim Erkalten der Lösung anstatt einer reichlichen Krystallisation nur einzelne wenige Krystalle, und erst nach längerem Stehen und freiwilligem Verdunsten erhält man wieder eine der aufgelösten entsprechende Menge. Daraus, so wie aus dem oben beschriebenen Verhalten der geschmolzenen Masse beim Behandeln mit Wasser, geht hervor, dafs das Doppelsalz bei anhaltendem Kochen seiner Lösung sich in seine beiden Bestandtheile zersetzt. Da nun der eine von beiden, das Fluornatrium, für sich so aufserordentlich langsam und schwer auflöslich ist, so erklärt sich auch, wefshalb man bei Anwendung einer mäfsigen Wärme bei dem Auslaugen der Schmelze ein von dem Ausziehen und Concentriren in der Siedhitze so verschiedenes Resultat erhält.

Von dem durch Umkrystallisiren gereinigten Salz wurden hierauf auf folgende Weise mehrere Analysen gemacht.

Die *Wasserbestimmung* wurde durch Glühen des Salzes in einem Porcellantiegel ausgeführt. Da, wie oben bemerkt wurde, bei raschem Erhitzen zuletzt ein heftiges Zerknistern der Masse stattfindet, wobei ein Verlust ganz unvermeidlich ist, so wurde fast sämmtliches Wasser durch längeres Erhitzen im Luftbade anfangs bei 100°, später bei 200° entfernt. Die Krystalle blieben hierbei in der ursprünglichen Form mit weifser Farbe zurück. Die letzten Antheile Wasser wurden

*) Hausmann, Handbuch der Mineralogie, S. 1453 u. 1454.

nun ohne Gefahr durch gelindes Erhitzen über freiem Feuer entfernt. In schwacher Rothglühhitze schmilzt das entwässerte Salz zusammen, doch verliert es schon vorher alles Wasser. Da das Salz luftbeständig ist, so wurden die aus der Lösung herausgenommenen Krystalle mit etwas Wasser abgespült und in gewöhnlicher Zimmertemperatur auf Fliefspapier vier bis sechs Stunden unter öfterem Umwenden liegen gelassen. Ich wählte dazu etwa 1 Linie grofse und vollkommen durchsichtig und homogen erscheinende Krystalle, die durch freiwillige Verdunstung gewonnen waren, um sie so möglichst frei von eingeschlossener Mutterlauge zu erhalten. Auf diese Weise behandelt gaben:

I. 0,386 Grm. nach dem Glühen 0,1843 Grm. Diefs entspricht 0,2017 Wasser, oder 52,25 pC.

II. 1,4046 Grm. wogen nach dem Glühen 0,6724 Grm., also Wassergehalt 0,7322 oder 52,12 pC.

III. 0,5418 Grm. wogen nach dem Glühen 0,2612, also Wasser 0,2806 oder 51,79 pC.

Die *Phosphorsäure* wurde zweimal, als pyrophosphorsaure Magnesia und als phosphorsaures Silberoxyd bestimmt.

I. 1,079 Grm. des krystallisirten Salzes, zugleich mit der zur Wasserbestimmung in Nr. I. verwendeten Menge abgewogen, wurden in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium gefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde nach dem Verbrennen des Filters im Platintiegel mit Salzsäure gelöst, dann mit Schwefelsäure versetzt, und etwa 6 Stunden bei 200° zur Entfernung des Fluors erhitzt. Dann wurde mit Alkohol die Phosphorsäure von dem Gyps getrennt, und nach dem Verdunsten des Alkohols als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, welche nach dem Glühen 0,2883 Grm. wog, entsprechend 0,1844 Phosphorsäure, oder 17,09 pC.

II. 1,6963 Grm., zugleich mit der Substanz von der Wasserbestimmung Nr. II. abgewogen, wurden in Wasser

gelöst und mit ganz neutralem salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der Niederschlag gewaschen und geglüht. Ich hatte mich vorher überzeugt, dafs das Glühen, wenn nur das Verbrennen des Filters vorsichtig ausgeführt wird, ohne nachtheiligen Einflufs auf die Richtigkeit des Resultats bleibt. Ich erhielt so 1,733 Grm. dreibasisch-phosphorsaures Silberoxyd. Diefs enthält 0,2934 Phosphorsäure, entsprechend 17,29 pC.

Das *Fluor* wurde nur einmal direct bestimmt, und zwar zugleich mit der Phosphorsäurebestimmung in Nr. II.

Aus dem Filtrat vom phosphorsauren Silberoxyd wurde nämlich durch die geringste nöthige Menge Salzsäure das überschüssige Silber gefällt, rasch abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschufs versetzt und nun heifs durch Chlorcalcium gefällt. Der erhaltene Niederschlag, aus kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium bestehend, wurde geglüht, um das nachherige Durchgehen des Fluorcalciums durch das Filter zu verhüten, und dann in einem Schälchen mit verdünnter Essigsäure zur Trockne verdunstet. Nachdem das letztere noch einmal wiederholt worden, wurde die Masse in Wasser gelöst, wobei das Fluorcalcium ungelöst zurückblieb. Es wog 0,1565 Grm. Das Fluor berechnet sich also auf 0,0755 Grm. in 1,6963 Substanz, oder 4,45 pC.

Die Bestimmung des Natrons und Natriums wurde einmal ausgeführt.

Das Filtrat von dem, Phosphorsäure und Fluor enthaltenden Niederschlag von der Phosphorsäurebestimmung in Nr. I. wurde mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak vom überschüssigen Kalk befreit, und das nach dem Abdampfen und Filtriren zurückbleibende Gemenge von Salmiak und Chlornatrium geglüht. Es blieben zurück 0,5915 Grm. Chlornatrium. Diefs entspricht 0,2325 Natrium. Von diesem Natrium war $\frac{1}{4}$ als Natrium mit Fluor verbunden, die übrigen $\frac{3}{4}$ als Natriumoxyd mit Phosphorsäure. Demnach ist in den

1,079 Grm. der verwendeten Substanz 0,0581 Natrium enthalten, entsprechend 5,38 pC., und 0,2349 Natriumoxyd, entsprechend 21,77 pC.

Aus den Resultaten dieser Analysen geht hervor, dafs für das Doppelsalz folgende Formel anzunehmen ist : 3 NaO, PO^5 + NaF + 24 HO.

Ich stelle im Folgenden die *Resultate der Analysen* in Procenten neben die *nach dieser Formel* in Procenten ausgedrückten Zahlen der einzelnen Bestandtheile :

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
24 HO	51,19	52,25	52,12	51,79
PO^5	16,82	17,09	17,29	—
3 NaO	22,04	21,77	—	—
Na	5,45	5,38	—	—
F	4,50	3,50 (Verlust)	4,45	—
	100,00	100,00.		

Ich machte ferner noch eine Bestimmung des specifischen Gewichts und der Löslichkeit des Salzes in Wasser bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Das spec. Gewicht des Salzes wurde in Alkohol von bekanntem spec. Gewicht, worin das Salz unlöslich ist, ermittelt. Es wurde so für dasselbe gefunden 2,2165 bei + 25°. Eine bei + 25° gesättigte Lösung, die dadurch erhalten war, dafs eine Portion Krystalle mit einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser unter öfterem Umschütteln bei jener Temperatur 24 Stunden lang hingestellt worden war, zeigte das spec. Gewicht 1,0329. Eine bei + 70° gemachte Lösung hatte ein spec. Gewicht von 1,1091.

Aus einer gewogenen Menge Lösung wurde durch Abdampfen und Glühen des Rückstands und Berechnung des geglühten auf krystallisirtes Salz die Menge des von letzterem

aufgelösten bestimmt. Ich fand so für die Temperatur von + 25° eine Löslichkeit von 1 Theil in 8,31 Theilen Wasser, für die Temperatur von + 70° von 1 Theil in 1,74 Theilen Wasser.

Bei der Betrachtung der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieses Doppelsalzes, erscheint es fast unzweifelhaft, daſs der Grund, weſshalb nur ein Theil des Fluſsspaths bei dem Schmelzen im oben angegebenen Verhältniſs zersetzt, d. h. in Apatit verwandelt wird, darin liegt, daſs sich 3NaO, PO^5 + NaF bildet, welches durch weiteres Glühen mit Fluſsspath sich mit diesem nicht weiter zersetzt. Daher muſs auch für die Darstellung dieser Doppelverbindung das oben angegebene Gewichtsverhältniſs, namentlich in Beziehung auf den Fluſsspath, abgeändert werden; nach Aequivalenten berechnet ist es dann : $NaOCO^2$ = 212, 2 NaO, PO^5 = 536, CaF = 130, oder in einfacheren Zahlen CaF = 1 Theil, $NaOCO^2$ = 2⅓ Th., 2 NaO, PO^5 = 4 Th.

Eine andere Darstellungsweise des Salzes ist folgende, welche ich auf den Vorschlag des Hrn. Prof. Wöhler versuchte. Sie beruht auf der Benutzung des grönländischen Kryoliths, 3 NaF + Al^2F^3, der jetzt zu unglaublich billigen Preisen im Handel zu haben ist, so daſs er z. B. in Kopenhagen und Berlin zur Darstellung von Seifensiederlauge benutzt wird. Diese Zersetzung kann auf nassem Wege ausgeführt werden, und zwar geschieht sie in folgender Weise. Höchst fein gepulverter Kryolith wird mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron und Aetznatron mehrere Tage in gelinder Wärme digerirt. Das Aussehen des Kryoliths verändert sich, und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung scheiden sich zahlreiche Octaëder des Salzes aus. Zugleich enthält die Flüssigkeit eine gewisse Menge Thonerde in Lösung, von der die Krystalle durch Umkrystallisiren zu reinigen sind.

Die Bildung dieses Doppelsalzes geht übrigens auch unmittelbar vor sich, wenn man eine Auflösung von Fluornatrium mit einer von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron und Aetznatron vermischt und abdampft. Es ist dieses Verfahren natürlich viel bequemer, als jener Schmelzprocefs, wenn man Fluornatrium zu seiner Verfügung hat. Hat man die Lösung des phosphorsauren Natrons und des Aetznatrons sehr concentrirt genommen, und führt man die Mischung in der Kälte aus, so entsteht beim Zusetzen des Fluornatriums alsbald eine Trübung; es sinken fortwährend kleine Krystalle von dem Doppelsalz nieder, so dafs nach 24 Stunden eine reichliche Menge von lauter kleinen Octaëdern als Krystallmehl am Boden des Gefäfses liegt. Läfst man noch länger stehen, so bilden sich häufig an den Wänden einzelne gröfsere Individuen von aufserordentlicher Klarheit und Regelmäfsigkeit aus. Aus der dabei bleibenden Mutterlauge erhält man bei vorsichtigem Abdampfen noch viele Krystalle.

Ich versuchte nun, auf dem letzteren Wege eine correspondirende Verbindung mit Kali statt Natron hervorzubringen, um dadurch die früheren Versuche zu controliren; ich löste also phosphorsaures Kali, Aetzkali und Fluorkalium in dem geeigneten Verhältnifs zusammen auf und concentrirte allmälig. Allein ich erhielt nichts als einige kleine Krystalle von dreibasisch-phosphorsaurem Kali, und zwar erst nach starkem Einengen der Flüssigkeit. Es stimmt diefs also mit den Resultaten der früheren Schmelzversuche überein, welche ebenfalls kein ähnliches Resultat gaben, wie die mit den Natronverbindungen angestellten; und es mufs aus beiden Reihen von Versuchen geschlossen werden, dafs keine Verbindung von phosphorsaurem Kali mit Fluorkalium besteht, welche der erhaltenen Natronverbindung entspricht. Diefs ist auch der Grund, wefshalb sich bei jenen Versuchen nach dem Schmelzen so wenig Fluorkalium gebildet hatte, dafs es

nicht in Substanz dargestellt werden konnte. Hätte das entstehende Fluorkalium sich mit phosphorsaurem Kali zu einer solchen Verbindung vereinigen können, so wäre dadurch die Zersetzung des Flufsspaths befördert worden, wie diefs bei den Versuchen mit phosphorsaurem Natron stattfand.

Als ich bei einer Wiederholung des letzteren Versuchs statt Fluorkalium, welches ich nicht mehr besafs, Fluornatrium anwendete und im Verhältnifs Aetzkali zusetzte, in der Meinung, das Fluornatrium würde sich mit Aetzkali umsetzen und es würden dann die Umstände mit denen beim ersten Versuch übereinstimmend sein, erhielt ich octaëdrische Krystalle ganz vom Aussehen des Doppelsalzes, welche auf Fluor reagirten. Bei der näheren Untersuchung zeigte sich aber, dafs sie keine Spur Kali enthielten, sondern wirklich nichts waren, als das Natrondoppelsalz. Natürlich war die Menge der erhaltenen Krystalle nur gering, wie man auch aus der folgenden Gleichung ersehen kann, welche diese Umsetzung anschaulich machen soll :

Das angewendete Verhältnifs war :

$$3\ KO,\ PO^5\ .\ NaF\ .\ KO.$$

Diefs mufs viermal genommen werden :

$$12\ KO,\ 4\ PO^5\ .\ 4\ NaF\ .\ 4\ KO.$$

Hieraus wird zunächst :

$$12\ KO,\ 4\ PO^5\ .\ 3\ NaO\ .\ NaF\ .\ 3\ KF\ .\ KO.$$

Dann bildet sich das Doppelsalz :

$$3\ NaO,\ PO^5 + NaF, \text{ und es bleiben :}$$

$$9\ KO,\ 3\ PO^5 = 3\ (3\ KO,\ PO^5)\ .\ 3\ KF\ .\ 4\ KO.$$

Aufser dieser Bildung von Natrondoppelsalz verhielt sich dieser Versuch ganz gleich dem vorigen.

Diese Bildung von Natrondoppelsalz war viel reichlicher, als ich phosphorsaures Kali mit der gehörigen Menge Aetznatron und Fluornatrium versetzte; ich fand es sogar vortheilhaft, das dargestellte phosphorsaure Kali, da ich es nicht

anders zu verwenden wufste, auf diese Weise zur Gewinnung einer Portion jenes Doppelsalzes zu verwenden. Hier ist der Vorgang viel einfacher, als im vorigen Fall, und durch folgende Gleichung auszudrücken :

$$3\ KO,\ PO^5\ .\ NaF\ .\ 3\ NaO.$$

Hieraus wird :

$$3\ NaO,\ PO^5 + NaF \text{ und } 3\ KO.$$

Der Grund dieser Umsetzungen mit den Kaliverbindungen liegt wohl darin, dafs die neu entstehende Verbindung eine schwer lösliche, gut krystallisirende ist, während phosphorsaures Kali und Fluorkalium leicht löslich und kaum krystallisirbar sind, und *keine* Verbindung mit einander eingehen. Wäre letzteres durch die früheren Versuche noch nicht hinreichend festgestellt, so erhielte es durch diese Versuche wieder eine neue Bestätigung.

Einige andere Versuche, die sich hieran reihen, will ich noch erwähnen, obgleich sie ein negatives Resultat gaben.

Da die Kaliverbindung nicht existirt, so war zwar vorauszusehen, dafs es, bei der Isomorphie des Kaliums und Ammoniums, auch eine correspondirende Ammoniakverbindung nicht gäbe. Da ich jedoch schon phosphorsaures Ammoniumoxyd dargestellt hatte, so machte ich den Versuch. Es krystallisirte jedoch nichts als phosphorsaures Ammoniumoxyd heraus. Das Fluorammonium dazu stellte ich nach Berzelius durch Sublimation eines Gemenges von $2\frac{1}{4}$ Theil Fluornatrium mit 1 Th. Salmiak in einem Platingefäfs dar.

Ich untersuchte ferner das Verhalten des Chlornatriums gegen das phosphorsaure Natron. Allein es gelang weder, das Natrondoppelsalz durch eine Lösung von Chlornatrium zu zersetzen, noch bildete sich beim Zusammenauflösen von phosphorsaurem Natron, Aetznatron und Chlornatrium eine neue Verbindung.

Nach dem Erfolg der früheren Versuche liefs sich mit ziemlicher Bestimmtheit vorhersehen, dafs die der Phosphorsäure isomorphe Arsensäure eine auf gleiche Weise zusammengesetzte Verbindung liefern würde. Ich erhielt auch in der That gleich beim ersten Versuch die Krystalle, welche jenen des phosphorsauren Salzes durchaus gleichen, aufser dafs sie häufiger als jene undurchsichtig sind. Ich nahm hierzu 2 NaO, AsO^5 = 3 Theile, $NaOCO^2$ = 1 Theil und CaF = 2 Theile.

Die Masse schmolz nach dem Entweichen der Kohlensäure in gelinder Rothglühhitze, bei weitem leichter als bei den Versuchen mit phosphorsaurem Natron, wurde zuletzt ganz klar und so flüssig, dafs ein Tropfen, der an einem Glasstab herausgenommen wurde, von diesem sogleich wieder herabfiel. Die Schmelzung geschah in einem Windofen, und da der Tiegel bedeckt und vor dem Hineinfallen von Kohlen geschützt wurde, so fielen die belästigenden Arsenikdämpfe ganz weg. Die Masse liefs sich dann vollständig ausgiefsen, wobei sich der Tiegel so wenig angegriffen zeigte, dafs er noch zweimal benutzt werden konnte. Die erhaltene Schmelze war hart, klingend, und sah schneeweifs aus, sie hatte, jedoch nur auf dem Bruche, ein faserig krystallinisches Aussehen, ohne wirklich einzelne Krystallindividuen erkennen zu lassen; es konnte sich also eine apatitähnliche krystallisirte Verbindung nicht wohl gebildet haben. Sie liefs sich bedeutend leichter pulvern und ausziehen, als die früheren Schmelzen; der Rückstand war ein weifser unfühlbarer Schlamm, während die früheren Schmelzen immer eine sandige Masse zurückliefsen. Dieser Schlamm erhärtete zu einer festen Rinde, als beim weiteren Digeriren und Verdunsten des Wassers das Salz anfing zu krystallisiren, indem er von den sich bildenden Krystallen inkrustirt wurde. Das angewendete Verhältnifs war ein solches, dafs hinreichend Flufsspath zu einer

vollständigen Zersetzung des arsensauren Natrons vorhanden war; da sie jedoch nicht erfolgte, sondern auch hier dieses Doppelsalz entsteht, so ist es besser, folgendes Verhältnifs zu nehmen, welches die richtige Menge Flufsspath enthält: 2 NaO, AsO^5 = 6 Theile, $NaOCO^2$ = 2 Theile, CaF = 1 Theil.

Bei dieser Darstellungsweise mufs man sich also vorher arsensaures Natron bereitet haben (2 NaO, HO, AsO^5 + 24 HO). Ich stellte es auf bekannte Weise mit Arsensäure und kohlensaurem Natron, oder durch Verpuffen von Natronsalpeter mit arseniger Säure dar. Das Salz mufste dann krystallisirt und vor dem Schmelzen entwässert werden. Allein viel einfacher und rascher kommt man zum Ziel, wenn man alle diese Operationen in eine vereinigt. Man bringt nämlich in einen rothglühenden hessischen Tiegel mit einem eisernen Spatel nach und nach ein trockenes Gemenge von Natronsalpeter, arseniger Säure, kohlensaurem Natron und Flufsspath in folgendem Verhältnifs: $NaONO^5$ = 3 Theile, AsO^3 = 1 Theil, $NaOCO^2$ = 4 Theile, CaF = 1 Theil. Man wartet vor jedem neuen Zusatz die heftigste Gasentwickelung ab, und giebt zuletzt, nach Aufhören derselben und Zusatz der ganzen Mischung, eine kurze Zeitlang stärkere Hitze, bis die Masse klar und ruhig fliefst, worauf man sie ausgiefst. Wird diese Operation in einem gut ziehenden Windofen ausgeführt, so hat man nichts von den dabei auftretenden Dämpfen zu leiden. Die Reaction dabei ist folgende: Zuerst zersetzt sich das salpetersaure Natron mit der arsenigen Säure zu arsensaurem Natron, indem Stickoxyd und salpetrige Säure entweichen. Diefs geschieht schon unter der Glühhitze. Das entstandene arsensaure Natron schmilzt hierauf unter Entwickelung von Kohlensäure mit dem kohlensauren Natron zu dreibasisch-arsensaurem Natron zusammen; davon zersetzt ein Theil den Flufsspath und bildet arsensauren Kalk und

Fluornatrium, mit welchem sich das übrige arsensaure Natron zu der gesuchten Doppelverbindung vereinigt. Die ganze Operation ist so einfach als möglich, und es ist daher die arsensaure Verbindung bei weitem leichter zu erhalten, als die phosphorsaure.

Ich machte noch einen Versuch mit den betreffenden Kaliverbindungen, allein ich erhielt dieselben ungünstigen Resultate, wie bei Anwendung des phosphorsauren Kalis. Die erhaltene Schmelze war ganz unkrystallinisch und sehr zerfliefslich.

Von der Doppelverbindung machte ich die folgenden Analysen.

Die *Wasserbestimmungen* wurden wie bei dem phosphorsauren Salz ausgeführt, und es gelang namentlich hier, ganz klare und von mechanischen Einschlüssen freie Krystalle zu erhalten, woraus sich auch die gut übereinstimmenden Resultate erklären.

I. 1,8263 Grm. wogen nach dem Glühen 0,9803 Grm., Glühverlust (Wasser) 0,846 Grm. = 46,32 pC.

II. 0,2765 Grm. wogen geglüht 0,1485 Grm., Glühverlust 0,128 Grm. = 46,29 pC.

III. 0,9256 Grm. gaben geglüht 0,4995 Grm., Glühverlust 0,4261 Grm. = 46,03 pC.

IV. 1,1941 Grm. gaben geglüht 0,641 Grm., also Glühverlust 0,5531 Grm. = 46,32 pC.

Was *Arsensäure* und *Fluor* betrifft, so versuchte ich dieselben durch Zersetzen des Kalkniederschlags mittelst Schwefelsäure zu trennen und aus dem Gewicht des Kalkniederschlags und dem der arsensauren Ammoniak-Magnesia das Fluor zu berechnen. Allein der Kalkniederschlag, wie gewöhnlich durch Zusatz von Chlorcalcium erhalten, zeigte eine so bedeutende Löslichkeit, dafs nach einigen Stunden die Hälfte vom Filter weggewaschen war und die ablaufende

Flüssigkeit mit Silberlösung fortwährend eine zu erkennende Fällung von arsensaurem Silberoxyd gab. Ich hatte nicht Zeit, die Gröfse dieser unerwarteten Löslichkeit zu ermitteln, noch wie sich der Niederschlag gegen Alkohol verhält. Da Fluornatrium nach Berzelius in Weingeist sehr wenig löslich ist, so konnte ich in diesem Falle letzteren doch nicht anwenden. Weil sich auf diese Weise auch der Natrongehalt nicht bestimmen läfst, so verzichtete ich auf eine directe Bestimmung des Fluors, und schlug zur Trennung von Arsensäure und Natron, sowie zur Bestimmung beider, folgenden Weg ein. Ich nahm eine nach dem Glühen gewogene Menge Substanz und verjagte durch Erhitzen mit Schwefelsäure das Fluor. Hierauf wurde die Masse in Wasser aufgelöst und mit schwefliger Säure die Arsensäure zu arseniger reducirt. Nach Austreiben der überschüssigen schwefligen Säure fällte ich die arsenige Säure mit Schwefelwasserstoffgas; das Filtrat von diesem Niederschlag wurde eingedampft, bis zur Austreibung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt und das Natron dann als neutrales schwefelsaures Salz gewogen. So gaben 0,968 Grm. geglühtes Salz 1,058 Grm. schwefelsaures Natron, enthaltend 0,3465 Natrium; davon $\frac{1}{4}$ als Natrium, $\frac{3}{4}$ als Natron berechnet erhält man Na = 0,0857 und NaO = 0,3465. Dieses, auf wasserhaltiges Salz berechnet, entspricht 4,75 pC. Natrium und 19,25 pC. Natron.

Zur Bestimmung der Arsensäure wurde der Niederschlag von Schwefelarsenik mit Königswasser behandelt und aus der vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Lösung die Arsensäure wie gewöhnlich als arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt und gewogen. Diese betrug bei 100° getrocknet 0,7465 Grm., also die Arsensäure 0,4518 Grm., oder, auf wasserhaltiges Salz berechnet, 25,04 pC.

Ich stelle nun diese Zahlen neben die nach der Formel: 3 NaO, AsO^5 + NaF + 24 HO berechneten.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
24 HO	46,35	46,32	46,29	46,03	46,32	46,35	(Berechnet)
AsO^5	24,68	—	—	—	—	25,04	
3 NaO	19,96	—	—	—	—	19,25	
Na	4,93	—	—	—	—	4,75	
F	4,08	—	—	—	—	4,61	(Verlust)
	100,00					100,00.	

Für das spec. Gewicht der Krystalle wurde gefunden: 2,849 bei + 25°. Die Löslichkeit ist bei + 25°: 1 Theil in 9,55 Wasser; spec. Gewicht dieser Lösung 1,0343. Die Löslichkeit bei + 75° ist: 1 Theil Salz in 1,998 Wasser; spec. Gewicht der Lösung 1,194.

An die Krystallform dieser beiden unter sich isomorphen Verbindungen — die Octaëder des einen Salzes wachsen in der Lösung des andern ungestört fort — habe ich noch folgende Bemerkungen zu knüpfen.

Wie ich schon früher erwähnte, sind die Krystalle reguläre Octaëder, oft mit einer sehr geringen Abstumpfung der Ecken durch Flächen des Würfels, seltener mit einer Abstumpfung der Kanten durch Flächen des Rhombendodekaëders, im Habitus ganz ähnlich den Krystallen des gewöhnlichen Alauns. Aufser der Symmetrie der Combinationsflächen lieferte auch eine Winkelmessung, welche nahezu die wirkliche Gröfse des regulären Octaëderwinkels erreichte, und das optische Verhalten der Krystalle in dem v. Kobell'schen Polariscop den Beweis, dafs die Krystalle wirklich dem isometrischen System angehören.

Diese Form erscheint nun auf den ersten Blick sehr auffallend. Die Verbindungen der Phosphorsäure mit Natron in den verschiedensten Verhältnissen zwischen Säure und Basis und in der Anzahl Atome des Krystallwassers, gehören alle ganz anderen Krystallsystemen an, selbst das dreibasisch-phosphorsaure Natron mit 24 Atom Wasser besitzt eine von diesem Doppelsalz gänzlich abweichende Form. Das Fluornatrium nun gehört allerdings dem isometrischen System an, allein der Habitus seiner Krystalle ist ein ganz anderer; es tritt nur selten in Octaëdern auf, nur wenn es aus sehr unreinen Mutterlaugen krystallisirt; aufserdem bildet es Würfel, welche denen des Kochsalzes ganz ähnlich sehen. Diefs zusammengehalten mit dem überhaupt nur geringen Gehalt an Fluornatrium in jener Doppelverbindung (er beträgt bei dem phosphorsauren Salz 9,95, bei dem arsensauren 9,01 pC.) macht die Annahme unzulässig, dafs das Fluornatrium allein durch seine Form und Gegenwart die Form der ganzen Verbindung bedinge; ohnehin ist das Fluornatrium ein wasserfreies, die Doppelverbindung ein wasserhaltiges Salz.

Die Ursache liegt vielmehr in der Gruppirung der einzelnen Bestandtheile in jenen Verbindungen. Nach dieser läfst sich nämlich das Doppelsalz mit derjenigen Reihe von Verbindungen in Einklang bringen, die man „Gruppe der Alaune“ nennt. Und in der That, der äufsere Habitus, der doch, abgesehen von der Farbe, selbst unter Krystallen des isometrischen Systems ein sehr verschiedener sein kann, gleicht vollkommen dem des gewöhnlichen Alauns. Ich will diese Betrachtung an dem phosphorsauren Salz weiter ausführen; dieselbe gilt natürlich ebenso für das arsensaure.

Das Verhältnifs ist nämlich folgendes:

Das Salz ist : $Na^3O^3, cPO^5 + NaF + 24\ HO$

Der Alaun : $Al^2O^3, 3\ SO^3 + NaOSO^3 + 24\ HO$.

Ein Aequivalent der dreibasischen Phosphorsäure entspricht hier drei Aequivalenten der einbasischen Schwefelsäure; die Anzahl der Atome Sauerstoff in den zugehörigen Basen, mit denen beide neutrale Salze bilden, ist ebenfalls gleich; dem Haloïdsalz NaF entspricht das einfache Sauerstoffsalz $NaOSO^3$ (noch sichtbarer wird hier die Uebereinstimmung, wenn man $NaSO^4$ schreiben und gegenüber NaF stellen würde). Die Zahl der Atome Krystallwasser ist endlich ganz gleich.

Ich betrachte nun dieses Salz als wirklich isomorph mit dem Alaun, und mache davon seine Krystallform abhängig. Ich hoffe diefs durch folgende Auseinandersetzung hinreichend begründen zu können. Ein factischer Beweis läfst sich natürlich nicht liefern, da beim Zusammenbringen beider Verbindungen sich phosphorsaure Thonerde abscheiden würde.

Man kann in der Uebereinstimmung der Zusammensetzung isomorpher Verbindungen vier Fälle unterscheiden, je nachdem nämlich diese Uebereinstimmung eine mehr oder minder vollkommene ist.

Ich werde diese Fälle in der natürlichen Reihenfolge betrachten und für jeden derselben ein Beispiel anführen.

Das Verhältnifs der Bestandtheile beider Verbindungen kann also sein:

I. Fall.

Die Bestandtheile sind:

a) isomorph, b) der Zahl der Atome nach gleich, c) chemisch analog, d) gleich gruppirt.

Beispiel: As Sb } beide bilden gleiche Rhomboëder,
AsO^3 SbO^3 } beide reguläre Octaëder.

II. Fall.

Die Bestandtheile sind:

b) der Zahl der Atome nach gleich, c) chemisch analog, d) gleich gruppirt.

Beispiele : Phosphor (isometrisch) As (monotrimetrisch)

$KO, 2HO, PO^5$ $KO, 2HO, AsO^5$

beide monodimetrisch, isomorph.

Ferner : Natronalaun und Kalialaun.

III. Fall.

Die Bestandtheile sind :

c) chemisch analog, d) gleich gruppirt.

Beispiele : $CaO\ CO^2$ Arragonit } Gleiche Krystalle des orthorhombischen Systems.
$KO\ NO^5$ Salpeter }

Ferner : das vorliegende Doppelsalz :

D. Salz : Na^3O^3, cPO^5, NaF, 24 HO } Beide isometrisch mit gleichem Krystallisationstypus.
Alaun : Al^2O^3, 3 SO^3, $NaOSO_3$, 24 HO }

IV. Fall.

Die Bestandtheile sind :

d) gleich gruppirt.

$\frac{Mn^2 \quad Cl}{Mn^2O^7, KOClO^7, KO}$ (Beide haben genau dieselbe Form, und krystallisiren zusammen.)

Es scheint also hiernach, dafs die wesentliche Bedingung des Isomorphismus zweier Verbindungen eigentlich nur die gleiche Gruppirung der näheren Bestandtheile beider Verbindungen ist, wie es im vierten Fall vorliegt. Da derselbe jedoch unzweifelhaft einen wirklichen Fall der Isomorphie darstellt, so glaube ich dasselbe für den bei den beschriebenen Doppelverbindungen vorliegenden Fall um so mehr vindiciren zu dürfen, als in demselben noch eine wichtige Bedingung mehr erfüllt ist : die der chemischen Analogie der Bestandtheile.

Ueber die Alloxansäure;

von *G. Staedeler.*

Zur Gewinnung von Alloxantin aus den Mutterlaugen, welche man bei der Darstellung von Alloxan mittelst Salpetersäure erhält, empfiehlt Schlieper*), die freie Säure vor Anwendung von Schwefelwasserstoff durch Kreide abzustumpfen, um einer oxydirenden Einwirkung vorzubeugen. Bei hinreichender Vorsicht ist diefs Verfahren gewifs ganz zweckmäfsig; wird dagegen die Salpetersäure vollständig mit Kreide gesättigt, so entsteht gleichzeitig zweifach-kohlensaurer Kalk, der das Alloxan rasch in Alloxansäure verwandelt.

Man kann dieses Verhalten des zweifach-kohlensauren Kalkes mit Vortheil zur Darstellung der Alloxansäure anwenden. Sättigt man die verdünnte saure Mutterlauge mit überschüssiger Kreide, so scheidet sich alsbald zweifach-alloxansaurer Kalk theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit, theils als Niederschlag in wohl ausgebildeten Krystallen oder krystallinischen Krusten ab, von denen die beigemengte Kreide leicht durch Schlämmen getrennt werden kann. Es ist zweckmäfsig, einen bedeutenden Ueberschufs von Kreide anzuwenden und häufig umzurühren, die Bildung und Abscheidung des Salzes ist dann bald beendigt. Zur Reinigung werden die beim Schlämmen zurückbleibenden schweren Krystalle in Wasser bei nicht völliger Siedehitze gelöst und die heifse Lösung filtrirt; während des Erkaltens scheidet sich der alloxansaure Kalk in weifsen Krusten ab.

Ausgezeichnet schöne Krystalle findet man häufig in dem Schaum, der sich beim Sättigen der Alloxan-Mutterlauge mit Kreide bildet. Es sind glasglänzende, vollkommen durchsich-

---

*) Diese Ann. LV, 259.

tige, schiefe sechsseitige Säulen, bei denen indefs gewöhnlich zwei Flächen so wenig hervortreten, dafs die Krystalle spitzen Rhomboëdern ähnlich sehen. An trockener Luft verlieren sie alsbald einen Theil ihres Krystallwassers, werden milchweifs und entziehen sich dadurch der Messung.

Der zweifach alloxansaure Kalk besteht nach Schlieper*) aus : $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\} C_8H_2N_2O_8 + 5$ aq., er soll sowohl bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, als auch bei 100° alles Krystallwasser verlieren, und es schien daher durch eine Bestimmung des Krystallwassergehaltes die Identität der von mir erhaltenen Krystalle mit dem auf gewöhnliche Weise bereiteten alloxansauren Salz am einfachsten nachweisbar zu sein. Meine Wasserbestimmungen wichen aber wesentlich von Schlieper's Bestimmungen ab und ich sah mich defshalb genöthigt, eine vollständige Analyse des Salzes zu machen.

Lufttrockene, vollkommen durchsichtige Krystalle verloren über Schwefelsäure im Mittel von drei Bestimmungen 4,25 pC. Wasser, und wurden dadurch milchweifs und undurchsichtig.

Das milchweifse Salz verlor ferner bei 100° im Mittel von zwei Bestimmungen 19,7 pC. Wasser.

0,5815 Grm. des milchweifsen Salzes gaben 0,4505 Grm. Kohlensäure und 0,19 Grm. Wasser.

0,6985 Grm. desselben Salzes gaben 1,415 Grm. Ammonium-Platinchlorid.

0,3205 Grm. gaben 0,098 schwefelsauren Kalk.

Diesen Bestimmungen zufolge besteht das milchweifse, über Schwefelsäure getrocknete Salz aus :

*) Diese Ann. LV, 277.

		berechnet:		
1 Aeq.	Kalk	28	12,50	12,59
8 „	Kohlenstoff	48	21,43	21,12
8 „	Wasserstoff	8	3,57	3,63
2 „	Stickstoff	28	12,50	12,72
14 „	Sauerstoff	112	50,00	49,94
		224	100,00	100,00.

Es berechnet sich aus dieser Zusammensetzung dieselbe Formel, welche Schlieper für das lufttrockene Salz aufgestellt hat. 5 Aeq. Krystallwasser betragen 20 pC., gefunden wurden 19,7 pC.

Das farblose trockene Salz enthält 1 Aeq. Wasser mehr:

$$\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\} C_8H_2N_2O_8 + 6\,aq.,$$

es verliert dasselbe schon über Schwefelsäure vollständig. Der Rechnung zufolge müfste der Verlust 3,86 pC. betragen, gefunden wurden 4,25 pC. — Schiefst der zweifach-alloxansaure Kalk aus der warm gesättigten wässerigen Lösung an, so ist das Salz nicht völlig durchsichtig, der Krystallwassergehalt beträgt dann zwischen 5 und 6 Aeq.; solche Krystalle verlieren über Schwefelsäure 2 bis 3 pC. Wasser.

Aus dem Kalksalz läfst sich mit Leichtigkeit die freie Alloxansäure gewinnen. Man fällt die mit Ammoniak übersättigte concentrirte Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, erwärmt, und scheidet den kohlensauren Kalk durch Filtration. (In der Kälte gelingt die Abscheidung des kohlensauren Kalkes nicht vollständig.) Die filtrirte Lösung des Ammoniaksalzes wird zur Verdunstung von freiem Ammoniak einige Zeit über Schwefelsäure gestellt, dann mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag gewaschen. Das Bleisalz ist frei von Ammoniak; es wird noch feucht in Weingeist suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die weingeistige Alloxansäurelösung in gelinder Wärme verdunstet.

Die Alloxansäure bleibt als farblose zähe Masse von stark saurem Geschmack zurück, die allmälig krystallinisch erstarrt. Schlieper ist der Ansicht, dafs der amorphe Zustand der Säure durch zu hohe Temperatur während des Abdampfens der Lösung herbeigeführt werde; ich erhielt sie indefs auch dann zuerst amorph, wenn ich die weingeistige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten liefs.

Bestimmung des Stickstoffs in salpetersauren Salzen; nach *Ville*.*)

Zur Bestimmung des Stickstoffs in salpetersauren Salzen verwandelt Ville die Salpetersäure in Stickoxyd, und letzteres in Ammoniak, dessen Menge ermittelt wird. Die Umwandlung der Salpetersäure in Stickoxyd wird durch Kochen der Lösung des salpetersauren Salzes mit Eisenchlorür und freier Salzsäure bewirkt.

$$NO_5 + 6\,FeCl + 3\,ClH = NO_2 + 3\,Fe_2Cl_3 + 3\,HO.$$

Die Umwandlung des Stickoxyds zu Ammoniak kann bewirkt werden, indem man ersteres mit überschüssigem Wasserstoff gemischt über Platinschwamm leitet, der fast bis zum Glühen erhitzt ist ($NO_2 + 5\,H = NH_3 + 2\,HO$), welches Verfahren vollständige Umwandlung zu Ammoniak indessen nur dann giebt, wenn sehr wenig Stickoxydgas vorhanden ist, d. h. nur eine sehr kleine Menge salpetersaures Salz angewendet wurde. Für gröfsere Mengen erhält man genaue Resultate, wenn man das Stickoxyd mit überschüssigem Schwefelwasserstoff gemischt über fast rothglühenden Natron-Kalk leitet.

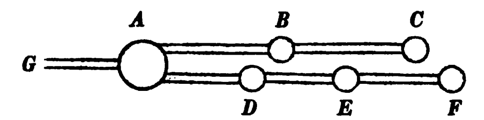
---

*) Compt. rend. XLI, 939 u. 987.

$$NO_5 + 3\ HS + 2\ CaO = NH_3 + CaO,\ SO_3 + CaS_2.$$

Das entstehende Ammoniak wird in einem Absorptionsapparat in einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure aufgefangen, und nach beendigter Operation durch nochmaliges Titriren der Säure quantitativ bestimmt.

Zur Ausführung der Stickstoffbestimmung bringt man in einen Kolben *D* eine Lösung von Eisenchlorür mit etwas



überschüssiger Säure und setzt dann die Auflösung des zu analysirenden salpetersauren Salzes zu. Der Kolben *D* communicirt einerseits mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat *F* (der hier entwickelte Wasserstoff wird in der Waschflasche *E* gereinigt), andererseits mit einem Kolben *A*, welcher mit der Röhre *G*, die den Natron-Kalk enthält, in Verbindung steht und auch mit dem Schwefelwasserstoffapparat *C* (der darin entwickelte Schwefelwasserstoff wird in der Waschflasche *B* gereinigt). Die von *B* und *D* kommenden Röhren läfst man in *A* unter Quecksilber tauchen, um den Strom der Gase bemessen und etwas regeln zu können. — Ist der Apparat zusammengestellt, so entwickelt man 8 bis 10 Minuten lang Wasserstoffgas, um die atmosphärische Luft zu verjagen, erhitzt dann die Röhre mit Natron-Kalk und läfst die Schwefelwasserstoffentwickelung beginnen. Nun erhitzt man den Kolben *D* rasch zum Sieden; nach etwa 10 Minuten langem Kochen ist alle Salpetersäure in Stickoxyd umgewandelt und weggeführt. Man unterhält während der ganzen Zeit des Kochens die Wasserstoffentwickelung. Um in den Kolben *A* geführtes Wasser darin zurückzuhalten, bringt man einige Stücke Chlorcalcium in denselben.

Viele von Ville angeführte, mit salpetersaurem Kali angestellte Versuche ergaben den Stickstoffgehalt sehr nahe mit dem theoretischen übereinstimmend.

Ueber die Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxydgas;
nach *Berthelot.* *)

Das Kohlenoxydgas steht in gewisser Hinsicht zu der Ameisensäure in derselben Beziehung, wie das ölbildende Gas zu dem Alkohol:

$C_2O_2 = C_2H_2O_4 - 2\ HO$; $C_4H_4 = C_4H_6O_2 - 2\ HO$;

bei dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Alkohol ölbildendes Gas, die Ameisensäure Kohlenoxydgas. Von diesen Betrachtungen geleitet versuchte Berthelot die Ameisensäure in ähnlicher Weise aus dem Kohlenoxyd sich bilden zu lassen, wie ihm die Regeneration des Alkohols aus ölbildendem Gas mittelst Schwefelsäure gelang (diese Annalen XCIV, 78), und die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd gelingt nach ihm in der That, wenn man den letzteren Körper auf Kali bei erhöhter Temperatur einwirken läfst. In Kolben von etwa $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt bringt man je 10 Grm. schwach befeuchteten Kalis, füllt sie dann mit Kohlenoxydgas, schmilzt ihre Oeffnung vor der Lampe zu und erhitzt sie nun während 70 Stunden im Wasserbad. Oeffnet man sie nachher unter Quecksilber, so erfüllt dieses die Kolben vollständig; das Kohlenoxydgas ist absorbirt, und wenn man den Inhalt der Kolben in Wasser löst, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt, so geht verdünnte Ameisensäure über.

*) Compt. rend. XLI, 955.

Ueber die künstliche Bildung von Senföl;

nach *M. Berthelot* und *S. de Luca.**)

Berthelot und Luca haben, wie Zinin (diese Ann. XCV, 128) und unabhängig von demselben, Senföl durch Einwirkung von Jodpropylenyl C_6H_5J auf Schwefelcyankalium dargestellt. Sie schmelzen äquivalente Gewichtsmengen beider Substanzen, unter Zusatz von etwas Wasser, in ein Glasgefäfs ein, und erhitzen dasselbe während einiger Stunden auf 100°; nach dem Oeffnen des Gefäfses erhält man auf Zusatz von Wasser das Senföl als eine auf der Jodkaliumlösung schwimmende Schichte, welche, von jener Lösung getrennt und der Destillation unterworfen, gröfstentheils bei etwa 150° übergeht. Dieses Destillat verhält sich dem natürlichen Senföl gleich; es ergab 32,3 pC. Schwefel, die der Formel $C_8H_5NS_2$ entsprechende Menge. Es gab bei Einwirkung von Ammoniak Thiosinnamin von der Krystallform und den übrigen Eigenschaften des mit natürlichem Senföl bereiteten; die Analyse desselben ergab:

	Gefunden	Berechnet ($C_8H_8N_2S_2$)
Kohlenstoff	40,9	41,4
Wasserstoff	7,0	6,9
Stickstoff	23,0	24,1
Schwefel	28,0	27,6
	100,0	100,0.

Die Lösung des Thiosinnamins in siedendem Wasser bleibt nach dem Erkalten gewöhnlich übersättigt, selbst beim Stehen an der Luft in offenen Schalen; bei heftigem Umrühren mit einem Glasstab gesteht alsdann die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse. Thiosinnamin, unter etwas Wasser ge-

*) Ann. ch. phys. [3] XLIV, 495.

schmolzen, bleibt auch nach dem Erkalten längere Zeit zähflüssig; beim Schütteln wird es sogleich fest. Die Bildung regelmäfsiger Krystalle des Thiosinnamins kann durch diese Eigenthümlichkeiten sehr erschwert werden.

Zur künstlichen Darstellung des Senföls läfst sich an der Stelle des Schwefelcyankaliums vortheilhaft Schwefelcyansilber anwenden. Bei dem Zusammenbringen des letzteren mit Jodpropylenyl bilden sich schon in der Kälte Jodsilber und Senföl; geht die Einwirkung bei 100° vor sich, so bildet sich zugleich Schwefelsilber.

Ueber eine neue Bildungsweise des Propylens;

nach *L. Dusart.* *)

Bei der trockenen Destillation eines Gemenges von essigsaurem und oxalsaurem Salz mit alkalischer Basis, so dafs das aus dem essigsauren Salz sich bildende Aceton im Entstehungszustand auf das aus dem oxalsauren Salz sich bildende Kohlenoxyd einwirkt, wird ersteres zu Propylen :

$$C_6H_6O_2 + 2\ CO = 2\ CO_2 + C_6H_6.$$

Doch erhält man nie so viel Propylen, als man theoretisch erwarten könnte; die beiden Salze zersetzen sich nicht gleichzeitig, und es entsteht immer die ölige Substanz, welche man bei der Darstellung des Acetons wahrnimmt.

Dusart wendet äquivalente Gewichtsmengen essigsauren Kalk und oxalsaures Kali an, die er in wässeriger Lösung mischt und unter stetem Umrühren eindampft, um ein inniges Gemenge von oxalsaurem Kalk und essigsaurem Kali zu erhalten. Die möglichst gut getrocknete Masse wird in eine

*) Ann. ch. phys. [3] XLV, 339.

Retorte gebracht und bei langsam steigender Temperatur der Destillation unterworfen. Das sich entwickelnde Gas streicht zuerst durch ein mit Baumwolle angefülltes Gefäfs, dann durch Schwefelsäure, welche die obenerwähnte ölige Substanz absorbirt, dann durch Wasser, und wird zuletzt mittelst Brom absorbirt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit wässerigem Kali gewaschen, destillirt, zur Abscheidung von Bromwasserstoffsäure, die sich bei der Destillation bildete, nochmals mit alkalischer Flüssigkeit gewaschen, mittelst Chlorcalciums getrocknet und mit eingesenktem Thermometer destillirt. Der gröfste Theil geht bei 145° über, und dieser ist Brompropylen $C_6H_6Br_2$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	17,19	17,7
Wasserstoff	2,85	2,9.

Durch Behandlung dieses Products mit weingeistigem Kali wurde Brompropylenyl C_6H_5Br und durch Einwirkung des letzteren auf Schwefelcyankalium Senföl dargestellt.

Beobachtungen über Graphit;

nach *B. C. Brodie.* *)

Um Graphit rein und fein zertheilt zu erhalten, wird er grob gepulvert, mit $\frac{1}{14}$ seines Gewichts an chlorsaurem Kali gemengt und in concentrirte Schwefelsäure (das zweifache Gewicht von dem des Graphits) eingetragen; die Mischung wird im Wasserbade erhitzt, bis sich keine Dämpfe von Unterchlorsäure mehr entwickeln. Nach dem Erkalten wird die Mischung zu Wasser gesetzt und die Masse ausgewaschen, und letztere nach dem Trocknen geglüht. Sie schwillt hierbei auf und giebt fein zertheilten Graphit. Nach Brodie bildet sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure und des chlorsauren Kalis auf Graphit eine chemische Verbindung von Schwefelsäure mit einer Oxydationsstufe des Graphits. — Zur Reinigung von Graphit, welcher kieselsäurehaltige Substanzen beigemengt enthält, mufs man der Mischung mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure etwas Fluornatrium zusetzen.

*) Ann. ch. phys. [3] XLV, 351.

Ausgegeben den 29. December 1855.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XCVII. Bandes zweites Heft.

Ueber die flüchtige Säure, die sich bei der Gährung des diabetischen Harns bildet;

von Dr. C. *Neubauer*,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Diabetischer Harn geht bekanntlich aufserordentlich leicht in die saure Gährung über, und in dem Mafse, als sich die freie Säure vermehrt, sehen wir den Zuckergehalt sich verringern. Die hierbei auftretende Säure, deren Bildung oft wohl schon innerhalb der Blase ihren Anfang nimmt, ist noch nicht genau untersucht, denn obgleich Fonberg *) angiebt, dafs sie Buttersäure sei, so hat er doch keinen einzigen Beweis für die Richtigkeit seiner Behauptung geliefert. Ich habe in der letzten Zeit, wo mir ziemlich viel diabetischer Harn zu Gebote stand, die bei der Gährung desselben sich bildende Säure einer genaueren Untersuchung unterworfen, deren Resultate ich im Folgenden mittheilen will.

Was zuerst die Erscheinungen während der Gährung betrifft, so kann ich gröfstentheils die Beobachtungen Fonberg's bestätigen. Der anfangs klare, schwach gelblich gefärbte, sauer reagirende Harn fing an warmen Sommertagen schon nach wenigen Stunden an sich zu trüben und nahm in kurzer Zeit ein milchiges Ansehen an. Unter dem Mikroscop zeigte

*) Diese Annalen LXIII, 360.

er in diesem Zustande eine unzählige Menge kleiner, durchsichtiger, länglicher Kügelchen, die den Hefekügelchen aufserordentlich ähnlich sind und sich auch in ähnlicher Weise wie diese zu entwickeln scheinen. Die freie Säure nahm aufserordentlich schnell zu, Gasentwickelung trat ein, aber dabei liefs sich ein geistiger Geruch, auch selbst nach vollendeter Gährung, nicht bemerken. Nach 6 bis 8 Tagen hörte in der Regel die Gasentwickelung auf; der Harn zeigte stark saure Reaction, der Harnstoff war vollkommen verschwunden, allein noch eine erhebliche Menge von unzersetztem Zucker vorhanden. Sättigt man jetzt die freie Säure mit Natronlauge, so geht die Gährung ohne eigentliche Gasentwickelung weiter. Schon nach 24 Stunden zeigt der Harn wieder bedeutend saure Reaction, bis endlich, sobald aller Zucker verschwunden ist, die Säurebildung ihr Ende erreicht. Der Harnstoff zerfällt dabei in Kohlensäure und Ammoniak; die Kohlensäure wird von der sich bildenden stärkeren Säure ausgetrieben, daher die anfänglich ziemlich starke Gasentwickelung, und das Ammoniak wird frei, sobald man bei der Sättigung der freien Säure Natronlauge im Ueberschufs zusetzt *). Die Gährung des diabetischen Harns erstreckt sich in der That nicht allein auf den Zucker, sondern auch auf den Harnstoff, ein Umstand, wodurch die quantitative Bestimmung des Zuckers durch Gährung sicherlich leicht ungenau werden kann. — Zu meinen Versuchen wurden 4 bis 6 Liter Harn bei einer Temperatur von 20 bis 26° der Gährung unterworfen und die sich bildende freie Säure von Zeit zu Zeit mit Natronlauge gesättigt. Nach 18 bis 20 Tagen wurde die neutrale Flüssigkeit über freiem Feuer bis auf ¼ ihres anfänglichen Volums eingedampft, darauf mit Weinsteinsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und der Destillation

*) Diese Annalen LXIII, 363.

unterworfen. Diese Operation, wobei ich das Uebergegangene von Zeit zu Zeit durch Nachgiefsen von Wasser ersetzte, wurde so lange unterhalten, als das übergehende Destillat noch saure Reaction zeigte. Die erhaltene, stark sauer reagirende, widerlich urinös riechende Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und darauf zur Trockne verdunstet, wodurch eine nicht unbedeutende Salzmasse erhalten wurde. Durch Destillation mit Schwefelsäure wurden aus dem erhaltenen Salze die Säuren abgeschieden. Zu Anfang der Operation ging ein wasserklares, scharf saures Liquidum über, aber zu Ende derselben zeigten sich einige weifsliche Schuppen und Blättchen, die zum gröfsten Theil im Kühlrohr sitzen blieben, theilweise aber in einer neuen Vorlage aufgefangen wurden. Bei genauerer Untersuchung zeigten sich diese Schuppen als Benzoësäure, die zweifelsohne von der nach Lehmann im diabetischen Harn nie fehlenden Hippursäure herrührten.

In dem sauren Liquidum liefs sich Ameisensäure durch Kochen mit Quecksilberoxyd nicht erkennen, wohl aber gab sich Essigsäure ziemlich deutlich durch den Geruch kund. Bei der fractionirten Destillation ging ein geringer Theil bei 105 bis 110° über, der Rest aber zwischen 115 und 120°, so dafs ich auch dadurch auf die Anwesenheit der Essigsäure geführt wurde. Die erhaltene, zwischen 115 und 120° übergegangene Säure, wurde zur Darstellung einiger Salze benutzt. Zu dem Zweck wurde zuerst ein Theil mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Krystallisation abgedampft. Nach zwölf Stunden hatte sich eine grofse Menge blendend weifser säulen- und spiefsförmiger Krystalle gebildet, die, zwischen Fliefspapier geprefst, der Analyse unterworfen wurden.

1,539 Grm. verloren, anhaltend bei 110 bis 120° im Oelbade bis zum constanten Gewicht getrocknet, 0,619 Grm.

Wasser. Der getrocknete Rückstand wurde bis zur Zersetzung erhitzt, die Kohle fast vollständig verbrannt, darauf mit kochendem Wasser aufgenommen, filtrirt und das kohlensaure Natron mit einer Oxalsäurelösung und Natronlauge, beide von bekanntem Gehalt, mafsanalytisch bestimmt. Es wurden zur Sättigung 11,35 CC. Oxalsäurelösung verbraucht, die im Liter 1 Aeq. = 63 Grm. $\overline{O}$ + 3 HO enthielt.

11,35 CC. Oxalsäurelösung entsprechen demnach 0,35185 Grm. NaO in 1,539 Grm. ursprünglicher Substanz.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet	Berzelius
NaO	22,86	22,91	22,94
$\overline{A}$	36,94	37,44	36,95
HO	40,20	39,65	40,11.

Nach dieser Analyse bleibt wohl kein Zweifel, dafs der gröfste Theil der bei der Gährung des diabetischen Harns gebildeten Säure Essigsäure ist. Die ganze Ausbeute an essigsaurem Natron betrug 8 bis 10 Grm.

In der von dem essigsauren Natron abgegossenen Mutterlauge mufsten die übrigen Säuren der Gruppe $C^nH^nO^4$ enthalten sein, wenn solche überhaupt zugegen waren. Die Flüssigkeit zeigte sämmtliche Reactionen auf Essigsäure. Ein Theil derselben wurde mit salpetersaurem Silberoxyd vollkommen ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen und einmal umkrystallisirt. Bei der Analyse gaben 0,4389 Grm. des Silbersalzes nach dem Glühen 0,2829 Grm. metallisches Silber.

Daraus berechnet sich :

	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
Ag	64,45	64,67	AgO	69,22	69,40
$C^4H^3O^4$	35,55	35,33	$\overline{A}$	30,78	30,60.

Hieraus ergiebt sich also, dafs auch in der Mutterlauge keine andere Säure als Essigsäure enthalten war.

Endlich wurde noch durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in der reinen Säure das Barytsalz dargestellt und bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen.

0,891 Grm. gaben 0,679 Grm. kohlensauren Baryt.

Daraus berechnet sich :

	Gefunden	Berechnet
BaO	59,40	60,00
$\bar{A}$	40,60	40,00.

Die bei der Gährung des diabetischen Harns sich bildende Säure ist demnach Essigsäure und keine andere.

Nach v. Becker soll auch normaler frischer Harn, sei er von fleisch- oder pflanzenfressenden Thieren, in wenigen Stunden sehr erhebliche Mengen von Zucker zersetzen und in eine Säure überführen. Diese Angabe von Becker habe ich nicht bestätigt gefunden, sondern bin bei meinen darüber angestellten Versuchen zu demselben Resultat wie Liebig gekommen. — Normaler frischer Harn (300 bis 400 CC.) wurde mit Traubenzucker (1 Grm.) versetzt und bei passender Temperatur zur Gährung hingestellt. Schon nach kurzer Zeit war alkalische Reaction eingetreten, die sich aufserordentlich schnell steigerte; allein noch nach 10 Tagen war unzersetzter Zucker noch in Masse nachzuweisen. Bei der Destillation mit Phosphorsäure lieferte dieser Harn nicht mehr Essigsäure, als wie man aus einem gleichen Volum normalen, nicht mit Zucker versetzten, faulen Harns in der Regel erhält. — Dieselbe Beobachtung hat auch Liebig *) gemacht, der selbst nach 3 Monaten noch unzersetzten Zucker wiederfand. Nur was die Zersetzung des Harnstoffs anbetrifft weichen meine Beobachtungen von den Liebig'schen etwas ab, denn während Liebig fand, dafs mit Zucker versetzter Harn selbst nach 3 Monaten noch nicht mit Säuren brauste, hatte sich

*) Diese Annalen L, 173.

bei meinem Versuche schon nach 8 Tagen sämmtlicher Harnstoff in kohlensaures Ammon umgesetzt; der Harn brauste daher stark mit Säuren und bei der näheren Prüfung liefs sich keine Spur von Harnstoff mehr nachweisen.

Zu derselben Zeit stellte ich auch einige Versuche an, um aus frischem normalem Harn die von Städeler namentlich im Kuhharn entdeckten interessanten flüchtigen Säuren aufzufinden.

Circa 20 Pfund normaler frischer Harn wurden genau nach Städeler's Vorschrift behandelt. Demnach wurde die ganze Menge Harn mit Kalkhydrat einmal aufgekocht, von dem überschüssigen Kalk abgegossen und darauf auf $\frac{1}{8}$ bei Siedhitze verdunstet. Das erkaltete Filtrat wurde mit *Salzsäure bis zur stark sauren Reaction* versetzt und nach 12 Stunden Ruhe der Destillation unterworfen. Allein anstatt ein sauer reagirendes Destillat zu bekommen, ging eine stark alkalisch reagirende, widerlich urinös riechende Flüssigkeit über, in der sich Ammoniak mit Leichtigkeit nachweisen liefs. Es war hier offenbar der Zusatz der Salzsäure nicht ausreichend gewesen, und da der Rückstand in der Retorte noch *stark saure Reaction* zeigte, so war es ersichtlich, dafs hier dieselbe Zersetzung eingetreten war, die man jedesmal beobachtet, wenn man frischen normalen Harn für sich allein der Destillation unterwirft. Bekanntlich wird dabei immer ein ammoniakalisches Destillat erhalten, während der Rückstand in der Retorte saure Reaction zeigt. Diese anfänglich befremdende Erscheinung hat Lehmann auf eine genügende Weise erklärt. Lehmann nimmt an, dafs bei der Destillation des frischen Harns das saure phosphorsaure Natron zersetzend auf den Harnstoff, sowie auf die Farb- und Extractivstoffe einwirkt, Ammoniak erzeugt und so

phosphorsaures Natron-Ammon entsteht, ein Salz, welches bekanntlich schon bei 100° Ammoniak ausgiebt und wieder zu saurem phosphorsaurem Natron wird. Diese Erklärungsweise ist vollkommen richtig, und offenbar war bei meinem Versuch dieselbe Zersetzung, bei ungenügendem Zusatz von Salzsäure, vor sich gegangen. In dem mit Kalkhydrat gesättigten und abgedampften Harn entstand auf Zusatz von Salzsäure sicherlich wieder saures phosphorsaures Natron und später phosphorsaures Natron-Ammon, durch dessen Zersetzung bei saurer Reaction des Rückstandes in der Retorte ein ammoniakalisches Destillat erhalten werden mufste. Ich habe mich auch durch einen directen Versuch von der Richtigkeit dieser Annahme überzeugt, indem ich eine Lösung von reinem künstlichem Harnstoff und phosphorsaurem Natron (2 NaO, HO, PO^5) mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzte und nun der Destillation unterwarf. Schon die ersten übergehenden Tropfen reagirten alkalisch, und diefs nahm in dem Mafse zu, als die Flüssigkeit in der Retorte concentrirter wurde. Nachdem circa ¾ der gesammten Flüssigkeit überdestillirt war, wurde die Operation unterbrochen. Der Inhalt der Retorte reagirte nach wie vor sauer und in dem Destillat liefs sich das Ammoniak mit den gewöhnlichen Reagentien leicht nachweisen.

Durch diese Resultate belehrt setzte ich darauf dem Harnrückstande in der Retorte eine gröfsere Menge Salzsäure zu, und nun gelang es mir, ein sauer reagirendes Destillat zu erzielen, in dem aber jetzt viel Salzsäure enthalten war. Ob aber im Harn bei der Behandlung mit Salzsäure, namentlich in der Kochhitze, nicht noch andere Zersetzungen stattfinden, scheint mir eine Frage, deren Beantwortung nicht so ganz leicht sein möchte. Denn einem Jeden, der einmal eine Harnsäurebestimmung im Harn durch Ausfällen mit Salzsäure, oder eine Schwefelsäuretitrirung in einem mit Salzsäure

versetzten kochenden Harn ausgeführt hat, wird die dunkle Färbung und der penetrante Geruch, den die Füssigkeit nach einiger Zeit zeigt, aufgefallen sein. Alle diese Umstände veranlafsten mich, diesen ersten Versuch aufzugeben und die Destillation in Zukunft mit schwächeren Säuren, Phosphorsäure oder Weinsteinsäure, auszuführen.

Etwa 15 Pfund frischer Harn wurden genau wie vorhin mit Kalkhydrat behandelt, bis auf $\frac{1}{8}$ abgedampft und nun mit Phosphorsäure so lange destillirt, als das Destillat noch saure Reaction zeigte. Die Flüssigkeit hatte einen ziemlich starken Harngeruch und war mit einem äufserst dünnen Häutchen überzogen. Nachdem dem Destillat eine gewogene Menge Kalihydrat zugesetzt war, wurde es noch einmal der Destillation unterworfen, wobei ein Liquidum überging, in welchem das von Städeler beobachtete flüchtige Oel enthalten sein mufste, dessen Menge aber so gering war, dafs es nur durch den Geruch erkannt werden konnte. Dem fast trockenen Rückstande in der Retorte wurde so viel Schwefelsäure zugesetzt, dafs etwa $\frac{4}{5}$ des angewandten Kalis gesättigt wurden, um nämlich Spuren von Chlor und Benzoësäure zurückzuhalten, und nun abermals destillirt. Jetzt ging eine milchigtrübe, stark sauer reagirende Flüssigkeit über, in der sich einige ölige Tröpfchen zeigten und in welcher Phenylsäure sowohl durch Eisenchlorid als auch durch die Blaufärbung eines Fichtenspans erkannt werden konnte. Die Menge der Phenylsäure war aber aufserordentlich gering, so dafs an eine Elementaranalyse, auch selbst wenn ich fünfmal soviel Harn (70 bis 80 Pfund) in Arbeit genommen hätte, nicht zu denken war. — Das gesammte Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Phenylsäure abdestillirt. In dem erhaltenen Rückstande mufsten die übrigen von Städeler aufgefundenen Säuren enthalten sein, allein wenn man nicht absolut frischen Harn in Arbeit genommen hat, so wird

man auch immer Essigsäure in diesem Rückstande finden. Der zu meinen Versuchen benutzte Harn war nie älter als 24 Stunden; allein immer ist es mir gelungen, Essigsäure sowohl durch die Bildung von Essigäther, als auch mit Eisenchlorid zu entdecken. Der sichere Nachweis der übrigen von Städeler beobachteten Säuren war mir daher, der Beimischung von Essigsäure sowohl, wie der geringen Menge überhaupt wegen, nicht möglich.

Eine andere Portion Harn, etwa 20 Pfund, war nicht mehr ganz frisch, sondern hatte eine schwach alkalische Reaction angenommen. Die mit Kalkhydrat versetzte, auf ¼ abgedampfte Flüssigkeit wurde mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen. Es ging eine sauer reagirende, ein wenig opalescirende Flüssigkeit von stark urinösem Geruch über. Die Destillation wurde ziemlich weit fortgesetzt, wobei zuletzt ein schwach alkalisches Liquidum überging, das auf Zusatz von Salzsäure zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Krystalle waren Benzoësäure und liefsen sich im Apparat von Gorup-Besanez *) von ausgezeichneter Schönheit erhalten. Die hier auftretende Benzoësäure rührt bekanntlich von der Hippursäure her und ist von Liebig **) und Proust ***) in jedem normalen faulen Harn neben Essigsäure gefunden.

Das erhaltene, sauer reagirende Destillat wurde mit Aetznatron versetzt und destillirt, wobei ein stark urinös riechendes Wasser überging, auf dem sich ein zartes öliges Häutchen zeigte. Nachdem darauf der Rückstand in der Retorte bis zur Trockne verdunstet war, ging bei der Destillation der Salzmasse mit Schwefelsäure ein stark sauer reagirendes Liquidum über, auf dem sich einige Oeltropfen sammelten, die

*) Diese Annalen XCIII, 265.

**) Daselbst L, 168.

***) Ann. chim. phys. XIV, 260.

die Reactionen der Phenylsäure zeigten. Allein auch hier war die Menge so gering, dafs eine nähere Untersuchung nicht möglich war, dagegen liefsen sich Essigsäure und auch Benzoësäure mit aller Sicherheit in der Flüssigkeit nachweisen und erkennen.

Wiesbaden im September 1855.

Ueber einige neue Abkömmlinge des Naphtalins; nach *L. Dusart* *).

Nach Dusart treten aus dem Nitronaphtalin $C_{20}H_7NO_4$ bei Einwirkung von Kali 4 Aeq. Kohlenstoff aus, und es entsteht eine Verbindung $C_{16}H_7NO_4$, welche er als *Nitrophtalin* bezeichnet und als Substitutionsproduct eines mit dem Cinnamen isomeren Kohlenstoffs $C_{16}H_8$ betrachtet. — Zur Darstellung des Nitrophtalins setzt er das Nitronaphtalin in kleinen Portionen zu der Mischung aus 1 Th. frisch gelöschtem Kalk und der Auflösung von 2 Th. Aetzkali in der möglichst kleinen Menge Wasser; die Einwirkung beginnt alsbald unter röthlicher Färbung der Masse; nach 6stündiger Erwärmung des Gemenges, die nicht 100° übersteigen darf und wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit zu ersetzen ist, wird dasselbe in viel Wasser vertheilt, nach dem Absetzen des Unlöslichen die gelbe Flüssigkeit abgezogen, und das Ausziehen des Rückstands mit Wasser mehrmals wiederholt; aus dem zurückbleibenden röthlichbraunen Rückstand wird mittelst verdünnter Salzsäure der Kalk ausgezogen, und das hierbei ungelöst Bleibende ist Nitrophtalin, welchem eine ge-

*) Ann. ch. phys. [3] XLV, 332.

ringe Menge einer braunen Substanz beigemischt ist. Zur Befreiung des Nitrophtalins von der letzteren Substanz fand es Dusart am geeignetsten, ersteres mittelst eines Stroms von Wasserdampf zu verflüchtigen; es destillirt hierbei langsam über und verdichtet sich zu ölartigen, krystallinisch erstarrenden Tröpfchen. In reinem Zustand ist das Nitrophtalin eine strohgelbe Substanz, ohne Geschmack und von aromatischem Geruch; es schmilzt bei 48°, beginnt bei 290° zu sieden und verflüchtigt sich bei 300 bis 320° rasch unter Hinterlassung einer geringen Menge Kohle. Es ist leichtlöslich in Aether und Steinkohlen-Naphta, wenig löslich in kaltem, reichlich löslich in heifsem Alkohol (bei dem Abkühlen dieser Lösung krystallisirt es in langen Nadeln), unlöslich in kaltem aber etwas löslich in heifsem Wasser. Concentrirtes wässeriges Aetzkali greift es in der Hitze an, unter Bildung einer gelben Säure; Kalk und Baryt wirken in ähnlicher Weise, aber schwächer. Wird das Nitrophtalin mit überschüssigem Kalk innig gemengt erhitzt, so entwickelt sich viel Ammoniak und es verflüchtigen sich ein riechendes Oel, das sich in Wasser etwas löst und dann auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid nach einigen Minuten einen indigoblauen Niederschlag erzeugt, und eine zu langen gelben Nadeln sublimirende Substanz, welche (wie Laurent's durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Kalk dargestellte Naphtase) sich unter schöner violetter Färbung in Schwefelsäure löst. In Schwefelsäure löst sich das Nitrophtalin unter rother Färbung. Die Zusammensetzung des Nitrophtalins ergab sich der Formel $C_{16}H_7NO_4$ entsprechend :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	63,94	64,40
Wasserstoff	4,79	4,69
Stickstoff	10,20	9,39
Sauerstoff	21,07	21,52.

Bei der Reinigung des Nitrophtalins durch Verflüchtigen desselben mittelst Wasserdampf bleibt eine schwarze, harte, glänzende Masse zurück, welche sich reichlich in Schwefelsäure löst und aus dieser Lösung durch Wasser in schmutzigrothen Flocken gefällt wird. In Alkohol löst sie sich nur sehr wenig, unter rother Färbung. Bei dem Erhitzen giebt sie ein rothes, krystallinisch erstarrendes Oel, und es bleibt viel Kohle als Rückstand. Die Zusammensetzung dieser Masse ergab sich schwankend.

Bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrophtalin bildet sich eine Base, *Phtalidin* $C_{16}H_9N$. Man erwärmt die Mischung der alkoholischen Lösungen von Schwefelammonium und Nitrophtalin während einiger Stunden auf ungefähr 50°, destillirt dann den Alkohol zum gröfseren Theile ab, bringt den Rückstand bei gelinder Wärme fast zur Trockne, behandelt ihn mit verdünnter Salzsäure und versetzt den nach dem Erkalten filtrirten Auszug mit Kali. Es entsteht hierbei zuerst ein weifser Niederschlag, welcher sich in der noch vorhandenen überschüssigen Säure mit blauer Färbung löst; durch Zusatz eines Ueberschusses von Kali wird die Base in fleischfarbenen, später, wenn sie dichter werden, sich röthenden Flocken gefällt, welche bei dem Filtriren und Auswaschen krystallinische Textur annehmen. Das Phtalidin schmilzt bei 22°; im Moment des Erstarrens steigt das Thermometer auf 34°,5 und bleibt hier einige Zeit constant. Nach dem Schmelzen ist das Phtalidin roth wie Realgar; sein Geruch erinnert an den das Naphtalidins; es schmeckt beifsend und unangenehm. Es beginnt bei 255° zu sieden; der Siedepunkt steigt rasch unter theilweiser Zersetzung. Es bläut geröthetes Lackmuspapier nicht in Lösung, aber seine Dämpfe thun es sogleich. Es löst sich nach allen Verhältnissen in heifsem Alkohol oder in Aether, in erheblicher Menge auch in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung fällt die Queck-

silberoxydulsalze grau, die Quecksilberoxydsalze gelb; salpetersaures Silberoxyd wird dadurch reducirt; bei Zusatz von Goldchlorid tritt Schwärzung ein; auf Zusatz von saurem Eisenchlorid zeigt sich nach einigen Minuten schöne blaue Färbung. Das Phtalidin ergab die Zusammensetzung (nach dem Trocknen bei 130°):

	Gefunden	Berechnet ($C_{16}H_9N$)
Kohlenstoff	80,45	80,66
Wasserstoff	7,42	7,56
Stickstoff	11,24	11,77.

Platinchlorid wird bei Mischung mit salzsaurem Phtalidin rasch zersetzt, die Flüssigkeit färbt sich grünlich und es bilden sich blaue, beim Trocknen sich schwärzende Flocken; bei Zusatz von Platinchlorid zu einer heifs gesättigten Lösung von salzsaurem Phtalidin bilden sich gelbe Krystalle, die sich theilweise zersetzen, bevor man sie trocknen kann. — Auf Zusatz von Salzsäure zu einer heifs gesättigten alkoholischen Lösung von Phtalidin bildet sich ein violetter Krystallbrei des salzsauren Salzes, $C_{16}H_9N$, ClH:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	60,65	61,5
Wasserstoff	6,64	6,4
Stickstoff	9,47	9,6.

Das salpetersaure Salz entsteht bei Zusatz von Salpetersäure zu der alkoholischen Lösung der bei 100° getrockneten Base; bei 110° getrocknet ergab es 15,0 pC. Stickstoff, während sich nach der Formel $C_{16}H_9N$, HO, NO_5 15,3 pC. berechnen. Das schwefelsaure Salz ist weniger löslich in Alkohol als die vorhergehenden; es ergab 23 pC. Schwefelsäure, während sich nach der Formel $C_{16}H_9N$, HO, SO_3 23,8 pC. berechnen.

Dusart stellte ferner noch das *Aethyl-Phtalidin* $C_{20}H_{13}N = C_{16}H_8(C_4H_5)N$ dar. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, riecht ähnlich wie das Phtalidin, aber durch-

dringender, und läfst sich fast ohne Zersetzung überdestilliren. Das salzsaure Salz desselben ist in Wasser löslich und scheidet sich bei dem Erkalten der Lösung in silberglänzenden Blättchen aus; seine Zusammensetzung ergab sich $C_{20}H_{13}N$, ClH :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	65,3	65,2
Wasserstoff	7,8	7,6
Stickstoff	7,8	7,6.

Das jodwasserstoffsaure Salz, welches gleichfalls in Wasser löslich ist und wie das salzsaure Salz krystallisirt, verliert bei 110° unter gelblicher Färbung etwas Jod.

Bei der Darstellung des Nitrophtalins bildet sich, durch secundäre Einwirkung des Kalis auf dasselbe, auch eine Säure, welche Dusart als *Nitrophtalinsäure* bezeichnet und für deren Zusammensetzung er $C_{32}H_{14}N_2O_{10}$ oder $C_{16}H_7NO_5$ annimmt; die hierbei entstehende Säure ist indessen schwierig zu reinigen. Zur Reindarstellung derselben erhitzt er 1 Theil Nitrophtalin mit 2 Theilen Aetzkali und 1 Theil Kalk, doch nicht über 100°, weil sonst Zersetzung einträte; die Bildung der Nitrophtalinsäure geht nur langsam vor sich, und eine vollständige Umwandlung des angewendeten Nitrophtalins wird nicht erreicht. Die erhaltene Masse wird mit Wasser behandelt, und aus dem Filtrat scheidet sich nach Zusatz von Salzsäure die Nitrophtalinsäure in gelben Flocken aus; nach dem Waschen und Trocknen werden diese in einer Mischung von 1 Th. Wasser und 2 Th. 36grädigen Alkohols gelöst, und bei dem Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirt die Säure in kleinen sternförmig gruppirten goldgelben Nadeln. Sie ist geruchlos; bei dem Erhitzen in einer Glasröhre zersetzt sie sich, unter Ausstofsung eines Geruchs nach Cyanammonium und unter Hinterlassung eines kohligen Rückstands. Sie ist nur wenig löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol. Ihre

Zusammensetzung drückt Dusart aus durch $C_{32}H_{14}N_2O_{10}$, und er glaubt, weitere Untersuchung sich vorbehaltend, dafs sie eine zweibasische Säure sei.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	61,3	61,2
Wasserstoff	4,45	4,45
Stickstoff	9,0	8,9.

Das Kalisalz krystallisirt nach dem Sättigen einer alkoholischen Kalilösung mittelst der Säure bei freiwilligem Verdunsten in röthlich-gelben Warzen; es ist leicht löslich in Wasser und die Lösung ist intensiv gefärbt. Das Ammoniaksalz giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothen Niederschlag; mit einfach-essigsaurem Bleioxyd orangegelbe Flocken, welche nach dem Trocknen beim Erhitzen oder beim Auftröpfeln concentrirter Schwefelsäure explodiren; mit Kalk- und Barytsalzen gelbe, mit Kupfersalzen grünlich-gelbe Fällung.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des physiologischen Instituts zu Göttingen von Prof. *Boedeker* *).

---

9. Analyse der Asche der Wedel von Aspidium filix mas und A. filix femina;

von *C. Struckmann.*

Eine Aschenanalyse der Wedel dieser Farrenkräuter schien mir von einigem Interesse zu sein, weil gerade diese Pflanzenfamilie bis jetzt unzureichend auf ihre mineralischen Bestandtheile untersucht worden ist. So viel mir wenigstens

---

*) Fortsetzung zu den Mittheilungen Bd. XCIV, S. 170 u. 337.

bekannt, ist nur eine einzige Aschenanalyse der Wedel von Aspidium filix mas und der Wurzelstücke von A. filix mas und filix femina von H. Bock veröffentlicht worden *). Derselbe erhielt für die Wedelasche von A. filix mas folgende Zusammensetzung :

	Auf 4,7 Grm.	Auf 100 Grm. Asche
Schwefelsaurer Kalk	0,3 Grm.	6,4 Grm.
CaO, PO^5 . . .	0,4 „	8,5 „
KCl	0,6 „	12,8 „
NaCl	0,3 „	6,4 „
SiO^3	0,2 „	4,2 „
CaO, CO^2 . . .	1,3 „	27,7 „
KO, CO^2	1,5 „	32,0 „
Verlust u. Spuren von $2 Fe^2O^3, 3 PO^5$	0,1 „	2,1 „
	4,7 Grm.	100,1 Grm.

Mir ist es nun freilich sehr auffallend, dafs während Bock in der Wurzelasche desselben Farrenkrautes eine nicht unbeträchtliche Menge von phosphorsaurer Magnesia gefunden hat, die Magnesia in der Zusammensetzung des Wedels ganz sollte gefehlt haben; in den von mir untersuchten Wedelaschen, sowohl von Asp. filix mas, als auch von filix femina, war wenigstens Magnesia kein unwesentlicher Bestandtheil. Meine Analyse ist ferner darin abweichend, dafs ich in beiden Aschen einen Gehalt an Thonerde von 2 bis 3 pC. nachgewiesen habe. Ob wirklich die Zusammensetzung zweier an verschiedenen Orten gewachsener Farrenkräuter so verschieden sein kann, oder ob jene beiden Bestandtheile bei der Analyse übersehen worden, lasse ich dahin gestellt sein. Jedenfalls möchte die Auffindung von Thonerde, die bis jetzt fast nur als ein wesentlicher und characteristischer Bestand-

*) Archiv der Pharmacie von Wackenroder u. Bley LXV, 257.

theil der Lycopodiaceen betrachtet wurde, in der Asche zweier Filicaceen von Interesse sein.

Ehe ich die Resultate meiner Analyse näher bezeichne, mache ich noch darauf aufmerksam, wie ähnlich sich die Zusammensetzung beider Aschen herausgestellt hat; ob eine solche Aehnlichkeit in Betreff der aufgenommenen Mineralstoffe für die ganze Familie Geltung hat, müssen freilich erst weitere Untersuchungen ergeben.

Beiläufig sei noch bemerkt, dafs der grofse Gehalt der Asche an Alkalien es durchaus rechtfertigt, wenn in manchen Gegenden die Landleute die Farrenkräuter als ein vorzügliches Streu-, also auch Dungmaterial betrachten.

Die von mir untersuchten Wedel von Aspidium filix femina und Asp. filix mas wurden im October an den Göttinger Bergen im Gebiete des „bunten Sandsteins“ unweit Reinhausen gesammelt; sie hatten ein noch durchaus frisches Ansehen; nur an den Wedeln von Filix femina waren einzelne gelbliche Fiederblättchen bemerkbar. Die sauber ausgewählten und vorher gereinigten lufttrockenen Wedel wurden zerschnitten, die einzelnen Theile gehörig durch einander gemengt und vollständig am Ofen getrocknet. Zur Bestimmung des Aschengehalts wurde ein einzelner Wedel bei 100° getrocknet, gewogen und sodann vorsichtig zu weifser Asche verbrannt. Filix femina gab 8,1 pC., Filix mas 9,2 pC. Asche.

Um beim Verbrennen der zur Analyse bestimmten Wedel keinen Verlust an Chloralkalien durch Verflüchtigung derselben zu erleiden, so wurden dieselben in einem hessischen Tiegel zunächst verkohlt, die gepulverte Kohle durch Kochen mit reinem Wasser ausgezogen, der getrocknete Rückstand im Windofen in einem Porcellantiegel zu weifser Asche verbrannt und diese wiederum mit Wasser so lange ausgekocht, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte. Die wässerigen Lösungen wurden bis auf 1000 CC. durch

reines Wasser verdünnt und jetzt einzelne Portionen von 50 bis 100 CC. der Analyse unterworfen. Die Gesammtmasse der in Wasser gelösten Bestandtheile der Asche wurde bestimmt, indem 50 CC. Lösung eingedampft, die zurückbleibende Salzmasse scharf getrocknet und gewogen wurde; bei Aspidium filix mas betrug das Gesammtgewicht der in Wasser löslichen Bestandtheile 17,16 Grm., bei Aspidium filix femina 11,11 Grm. Die einzelnen Bestandtheile der wässerigen Lösung, Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und die Alkalien wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt; die Kohlensäure, indem 100 CC. der Lösung durch Chlorbaryum gefällt, der getrocknete Niederschlag in einem Kohlensäureapparate mit Schwefelsäure zersetzt und sein Kohlensäuregehalt aus dem Verlust bestimmt wurde. Zur Gesammtbestimmung der Kohlensäure wurde ein besonderer Wedel eingeäschert und die ganze Asche in einem Kohlensäureapparate aufgeschlossen. Die in Wasser unlöslichen Theile der Asche wurden, nachdem sie bei 100° getrocknet und gewogen waren, durch Salzsäure zersetzt, auf dem Wasserbade zur Abscheidung der Kieselsäure vollständig eingedampft und erhitzt, und die erhitzte Salzmasse mit salzsäuerlichem Wasser ausgezogen. Der Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron und verdünnter Natronlauge gekocht, um die Kieselsäure von dem beigemengten Sande und der noch etwa vorhandenen Kohle zu trennen; wie die Untersuchung ergab, waren aber weder Thonerde noch Eisen bei dem gelinden Erhitzen unlöslich abgeschieden. Zur Controle wurde noch die Asche eines einzelnen Wedels zur Kieselsäurebestimmung verwandt; das Resultat stimmte mit der aus der wässerigen Lösung der Asche und dem in Wasser unlöslichen Theile derselben erhaltenen Menge an Kieselsäure völlig überein. Die salzsäuerliche Lösung der Asche wurde bis zu einem bestimmten Volum durch reines Wasser verdünnt und einzelne gemessene

Portionen der Analyse unterworfen. Aus dem durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage wurden Phosphorsäure, Magnesia, Kalk, Mangan, Eisen und Thonerde bestimmt; letztere wurden durch Kochen mit Essigsäure von den übrigen Bestandtheilen getrennt; in einem besonderen Versuche wurden sie durch essigsaures Natron zugleich mit Phosphorsäure gefällt. Ihre Trennung geschah durch Kochen mit Natronlauge; um das beschwerliche Auswaschen der letzteren zu vermeiden, wurden die Niederschläge durch Salzsäure wieder aufgelöst und sodann von Neuem durch Ammoniak gefällt. Die Phosphorsäure fand sich vollständig in dem ersten durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage. Beim Kochen desselben mit Essigsäure blieb sie theilweise an Eisen und Thonerde gebunden und wurde mit diesen bestimmt, theilweise blieb sie in der essigsauren Lösung und wurde, nachdem der Kalk durch Oxalsäure ausgeschieden war, durch Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt; Magnesia blieb noch im Ueberschufs in der Lösung zurück. Durch Ammoniak waren anfangs nicht gefällt ein Theil Kalk und Magnesia; in dem Filtrat dieser fand sich noch eine geringe Menge Natron; die Schwefelsäure wurde aus einer besonderen Probe bestimmt.

Die auf die oben angegebene Weise gefundenen Bestandtheile der wässerigen Lösung waren folgende :

	Aspidium filix femina		Filix mas	
Cl	1,911	Grm.	3,525	Grm.
PO^5	0,013	„	—	
SO^3	0,913	„	1,202	„
KO	5,392	„	9,545	„
NaO	1,308	„	1,192	„
SiO^3	0,320	„	0,200	„
CO^2	1,510	„	2,1975	„

Aus diesen Ergebnissen der beiden Analysen berechnet sich also die Zusammensetzung des in Wasser löslichen Theils der Asche folgendermafsen :

	Aspidium filix femina	Filix mas
	11,11 Grm.	17,16 Grm.

in Wasser lösliche Salze enthalten :

	Aspidium filix femina	Filix mas
KCl	4,021 Grm.	7,417 Grm.
KO, SO^3	1,990 „	2,620 „
KO, CO^2	2,563 „	5,045 „
$3KO, PO^5$	0,039 „	—
NaO, CO^2	1,674 „	1,4298 „
NaO	0,329 „	0,356 „
SiO^3	0,320 „	0,200 „
Verlust	0,174 „	0,092 „
	11,11 Grm.	17,16 Grm.

Natron und Kieselsäure waren freilich in der geglühten Asche als Silicat vorhanden; ich führe sie aber einzeln auf, weil in der Zusammensetzung der Pflanze die Kieselsäure als freie Kieselsäure vorhanden sein mufste, da in dem sauren Pflanzensafte kein alkalisches Silicat bestehen kann; denn wie ich bei einer früheren Gelegenheit gezeigt habe, werden alkalische Silicate selbst durch Kohlensäure vollständig zersetzt; das Natron dagegen war in der Pflanze an eine organische Säure gebunden.

Die in Wasser unlöslichen Theile der Asche waren folgende :

	Aspidium filix femina	Filix mas
	7,0685 Grm.	12,0295 Grm.
CO^2	1,290 Grm.	2,2595 Grm.
PO^5	0,477 „	0,5975 „
SO^3	0,081 „	0,0910 „
SiO^3	0,262 „	0,8600 „
Fe^2O^3	0,061 „	0,2350 „
Al^2O^3	0,4005 „	0,6850 „
Mn^3O^4	0,0225 „	0,0625 „
CaO	3,2170 „	4,4980 „
MgO	1,1815 „	1,9990 „
NaO	0,0340 „	0,0710 „
Verlust	0,0420 „	0,6710 „
	7,0685 Grm.	12,0295 Grm.

Nach vorstehenden Zahlen berechnet sich die Zusammensetzung des in Wasser unlöslichen Theils der Asche folgendermafsen :

	Aspidium filix femina	Filix mas
	7,0685 Grm.	12,0295 Grm.
CaO, CO^2	2,9320 Grm.	5,1352 Grm.
3CaO, PO^5	1,0413 „	1,3045 „
CaO, SO^3	0,1377 „	0,1547 „
CaO	0,9540 „	0,8516 „
MgO	1,1815 „	1,9990 „
SiO^3	0,2620 „	0,8600 „
NaO	0,0340 „	0,0710 „
Fe^2O^3	0,0610 „	0,2350 „
Al^2O^3	0,4005 „	0,6850 „
Mn^3O^4	0,0225 „	0,0625 „
Verlust	0,0420 „	0,6710 „
	7,0685 Grm.	12,0295 Grm.

Für Aspidium filix femina betrug das Gesammtgewicht der untersuchten Asche demnach 18,1785 Grm.; auf 100 Th. Asche kommen in Wasser lösliche Theile 61 pC., in Wasser unlösliche Theile 39 pC.

Für Aspidium filix mas war das Gesammtgewicht der untersuchten Asche 29,1895 Grm.; davon betragen die in Wasser löslichen Theile 58,8 pC., die in Wasser unlöslichen 41,2 pC.

Die Zusammensetzung der ganzen Aschen wird sich endlich folgendermafsen herausstellen:

	Aspidium filix femina	Filix mas
	100,00 Grm.	100,00 Grm.
KCl	22,10 Grm.	25,40 Grm.
KO, SO^3	11,00 „	8,96 „
3KO, PO^5	0,22 „	—
KO, CO^2	14,10 „	17,30 „
NaO, CO^2	9,00 „	4,90 „
NaO	2,00 „	1,50 „
CaO, CO^2	16,13 „	17,60 „
3CaO, PO^5	6,00 „	4,50 „
CaO, SO^3	0,80 „	0,53 „
CaO	5,20 „	2,90 „
MgO	6,40 „	6,80 „
Al^2O^3	2,20 „	2,40 „
Fe^2O^3	0,33 „	0,80 „
Mn^3O^4	0,12 „	0,21 „
SiO^3	3,20 „	3,60 „
Verlust	1,20 „	2,60 „
	100,00 Grm.	100,00 Grm.

Endlich werden noch der leichteren Uebersicht halber die Bestandtheile, welche die Asche zusammensetzen, einzeln aufgeführt:

	Aspidium filix femina	Filix mas
	100,00 Grm.	100,00 Grm.
CO^2	15,34 Grm.	15,24 Grm.
PO^5	2,77 „	2,10 „
SO^3	5,47 „	4,44 „
SiO^3	3,20 „	3,60 „
KCl	22,10 „	25,40 „
KO	15,75 „	16,65 „
NaO	7,26 „	4,36 „
CaO	17,86 „	15,40 „
MgO	6,40 „	6,80 „
Al^2O^3	2,20 „	2,40 „
Fe^2O^3	0,33 „	0,80 „
Mn^3O^4	0,12 „	0,21 „
Verlust	1,20 „	2,60 „
	100,00 Grm.	100,00 Grm.

Am Schlufs sei noch bemerkt, dafs die Analysen im chemischen Laboratorium des physiologischen Instituts zu Göttingen unter Leitung des Hrn. Professor Boedeker ausgeführt wurden.

---

10. Ueber die normale Aenderung der Kuhmilch in ihrer Zusammensetzung in den verschiedenen Tagesperioden;

von Prof. *Boedeker.*

Bei Vergleichung der verschiedenen publicirten Analysen der Milch stellen sich vielfach so grofse Abweichungen heraus, dafs man unmöglich überall einerseits so grofse Schwankungen in der normalen Milch annehmen kann, andererseits aber durch Analysenfehler oder verschiedene Bestimmungsmethoden jene Abweichungen erklären darf. Die folgenden

Mittheilungen liefern unverkennbar den Beweis, dafs man bei Angabe der Zusammensetzung der Milch, wenigstens der *Kuh*milch, zugleich die Tageszeit berücksichtigen mufs, von der das Secret herstammt, wenn man vergleichungsfähige Zahlen angeben will.

Die folgenden Resultate halte ich noch besonders defshalb der Mittheilung werth, weil durch das befolgte analytische Verfahren, wenigstens in Betreff des Milchzuckers und des Albumins, Fehler beseitigt sind, die die meisten Milchanalysen ungenau machen; andererseits noch defshalb, weil diese Untersuchungen mit gröfster Sorgfalt von einem meiner ausgezeichnetsten Schüler, Hrn. C. Struckmann aus Osnabrück, unter meiner Mitwirkung ausgeführt wurden. Endlich waren die Verhältnisse, unter denen sich die Kühe befanden, von denen die Milch genommen wurde, besonders günstig; dieselben waren seit längerer Zeit gleichmäfsig : ruhiges Bleiben in einem gleichmäfsig temperirten Raume, gleichförmige Fütterung, nämlich zwei Hauptfütterungen mit einer Mischung aus Heu, Haferstroh, Runkelrüben, Oelkuchen und Bohnenschrot in stets gleichen Gewichtsverhältnissen; zuerst Morgens von 6 bis 10 Uhr, dann Abends von 5 bis 8 Uhr. Das Melken geschah regelmäfsig dreimal : Morgens 4 Uhr, Mittags 12 Uhr, Abends 7 Uhr. Die Kühe waren von ostfriesischer Race.

Das analytische Verfahren war folgendes :

1) Das *Wasser* wurde nach Haidlen's Methode durch Eintrocknen der Milch mit getrocknetem Gypspulver bestimmt.

2) Das *Fett* wurde aus der mit Gyps eingetrockneten Milch durch Aether ausgezogen und der nach dem Abdestilliren des Aethers und Trocknen bei 100° C. bleibende Fettrückstand gewogen.

3) Die *Milchsäure* wurde da, wo sich saure Reaction zeigte, durch Titriren mit verdünnter Natronlauge bestimmt.

4) Der *Milchzucker* : etwa 30 Cubikcentimeter Milch wurden mit 60 CC. Wasser verdünnt, mit Essigsäure ziemlich stark angesäuert, gekocht, filtrirt und völlig ausgewaschen; Filtrat und Waschwasser auf ein bequemes Volum verdünnt. Von dieser verdünnten Lösung wurde zu 10 CC. Fehling'scher Kupferlösung kochend so lange zugesetzt, bis die überstehende Flüssigkeit völlig wasserhell war, weder gelb von überschüssigem, durch das Alkali der Kupferlösung gefärbtem Zucker, noch blau durch überschüssiges Kupfersalz. Zur ganz genauen Feststellung wurde in einem zweiten Versuche die erforderlich gefundene Menge der Zuckerlösung auf einmal mit 10 CC. Kupferlösung vermischt und zum Kochen gebracht; dabei zeigt sich fast immer, dafs dann ein wenig Zuckerlösung mehr erfordert wird, als bei der ersten, länger dauernden Probe.

Würde man hier statt der Essigsäure Mineralsäuren zur Gerinnung der Milch anwenden, so würde diefs wesentlich andere Resultate ergeben. Nach Anwendung von Essigsäure bleibt der Milchzucker unverändert, d. h. reiner Milchzucker, mag er zuvor mit Essigsäure gekocht sein oder nicht, fordert auf ein Aeq. $C_{12}H_{12}O_{12}$ = 180 Gewichtstheilen Milchzucker 7½ Aeq. Kupferoxyd = 298 Gewichtstheilen zur vollständigen Zersetzung, so dafs in der Lösung weder Zucker noch Kupfer übrig bleibt. Wird aber dieselbe Menge Milchzucker (180 Gewichtstheile) vorher mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure gekocht, so sind dann 10 Aeq. Kupferoxyd = 397 Gewichtstheilen zu demselben Zweck erforderlich; diese Menge ist dann gerade eben so grofs, wie bei einem gleich grofsen Gewichte getrockneten Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$. Mit andern Worten : da 27 CC. der Fehling'schen Kupferlösung 0,298 Grm. Kupferoxyd enthalten, so sind 0,180 Grm. reiner krystallisirter trockener Milchzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) erforderlich, um alles CuO als Cu_2O zu fällen; oder 10 CC.

Kupferlösung fordern 0,0667 Grm. Milchzucker zur völligen Reduction; ist die Milchzuckerlösung aber vorher mit einer verdünnten Mineralsäure länger gekocht, so genügen 0,050 Grm. Milchzucker, um 10 CC. Kupferlösung zu entfärben.

5) Das *Albumin*, welches bei den meisten früheren Analysen ganz übersehen und mit dem Caseïn zusammengeworfen ist, liefs ich in folgender Weise bestimmen: Durch Hinstellen der Milch mit Lab bei 40 bis 45° C. wurde das Caseïn coagulirt und mit demselben das Fett abfiltrirt; aus dem klaren Filtrate wurde durch Essigsäure und Kochen das Albumin gefällt und bei 110° getrocknet.

6) Das *Caseïn* wurde aus der Differenz berechnet; die sehr nahe übereinstimmenden doppelten Versuchsresultate zeigen, dafs dabei keine wesentlichen Fehler stattfinden können; die Versuche, das Caseïn direct zu bestimmen, sei es durch Ausziehen des Fettes aus dem durch Essigsäure gefällten Niederschlage mittelst Aether und Abrechnung des Albumins, oder auf andere Weise, ergaben stets sehr schwankende Zahlen; das Austrocknen des Caseïns ist eine sehr schwierige Aufgabe, andererseits aber eine völlige Ausziehung des Fettes aus dem feuchten Caseïn durch Aether kaum zu erreichen. Ein Zusatz von Gypspulver möchte vielleicht auch hier zu einem brauchbaren Resultate führen.

7) Die *Salze* fanden sich, indem die Milch durch verdünnte Essigsäure coagulirt, das Filtrat sammt den Waschwassern verdunstet und der Rückstand vorsichtig eingeäschert wurde.

Erste Versuchsreihe. Januar 1855.

	Morgenmilch Spec. Gew. = 1,039			Mittagsmilch Spec. Gew. = 1,038		
	I. Vers.	II. Vers.	Mittel	I. Vers.	II. Vers.	Mittel
Feste Stoffe	10,25	10,25	10,25	11,74	11,83	11,78
Wasser	89,75	89,75	89,75	88,26	88,17	88,22
Fette	2,44	2,41	2,43	3,59	3,69	3,64
Milchzucker	4,03	4,17	4,10	4,45	4,36	4,41
Albumin	0,46	0,42	0,44	0,65	0,60	0,62
Caseïn	2,56	2,51	2,53	2,23	2,38	2,30
Salze	0,76	0,74	0,75	0,82	0,80	0,81
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Nachdem hierdurch die nicht unerhebliche Verschiedenheit der Morgen- und Mittagsmilch festgestellt war, forderte ich Herrn Struckmann zu einer zweiten Versuchsreihe auf, welche die volle Tagesperiode umfafste. Derselbe intelligente Landwirth, der für das erste Material mit aller Sorgfalt sorgen liefs, lieferte wiederum die Milch von einer Kuh gleicher Race, die, wie die erste, vor 14 Tagen gekalbt hatte. Das Resultat der neuen, ebenfalls von C. Struckmann unter meiner speciellen Leitung ausgeführten Analysen war folgendes :

Zweite Versuchsreihe. April 1855.

	Morgenmilch Spec. Gew. = 1,038			Mittagsmilch Spec. Gew. = 1,040			Abendmilch Spec. Gew. = 1,036		
	I. Versuch	II. Versuch	Mittel	I. Versuch	II. Versuch	Mittel	I. Versuch	II. Versuch	Mittel
Feste Stoffe	10,04	10,03	10,03	10,80	10,80	10,80	13,49	13,32	13,40
Wasser	89,96	89,97	89,97	89,20	89,20	89,20	86,51	86,68	86,60
Fett	2,17	2,17	2,17	2,60	2,65	2,63	5,42	5,42	5,42
Milchzucker	4,30	4,30	4,30	4,70	4,74	4,72	4,26	4,12	4,19
Milchsäure	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	—	—	—
Salze	0,83	0,83	0,83	0,75	0,69	0,72	0,80	0,75	0,78
Albumin	0,45	0,43	0,44	0,33	0,31	0,32	0,31	0,32	0,31
Casein	2,24	2,25	2,24	2,37	2,36	2,36	2,70	2,71	2,70
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Es ergiebt sich also hieraus :

1) Die Zunahme des Fettes in der Milch ist vom Morgen bis zum Abend eine so bedeutende, dafs die Gesammtmenge der festen Stoffe in der Abendmilch ⅓ mehr beträgt, als in der Morgenmilch. Die Menge der Butter ist in der Abendmilch mehr als doppelt so grofs, wie in der Morgenmilch.

2) Der Gehalt an Proteïnstoffen — Albumin und Caseïn zusammengenommen — bleibt fast constant.

3) Der Gehalt an Milchzucker culminirt Mittags und sinkt gegen die Nacht zu.

4). Das spec. Gewicht der Milch kann durchaus nicht zur Beurtheilung des Werthes der Milch dienen; eine Erhöhung des spec. Gewichts kann zwar durch Zunahme von Milchzucker und Proteïnstoffen, eine Erniedrigung desselben aber nicht blofs durch Butter, sondern auch durch Wasser bedingt sein; in den hier untersuchten Fällen zeichnet sich die Abendmilch durch geringeres spec. Gewicht in Folge des gröfseren Gehalts an Butter vor der andern Milch aus.

5) Nicht blofs für die physiologische Chemie, sondern auch für die Diätetik und die practische Landwirthschaft fällt eine solche Verschiedenheit bedeutend genug ins Gewicht, um Beachtung zu verdienen, wenn man bedenkt, dafs 1 Pfund = 16 Unzen Morgenmilch der Kuh 0,7 Loth Butter (oder richtiger reines Fett), 1 Pfund Abendmilch von demselben Thiere aber 1,7 Loth davon repräsentirt.

Ueber die Wirkung der Verbindungen des Kupferoxyds mit fetten Säuren auf den Organismus;

von *W. Langenbeck* und *G. Staedeler*.

Im Sommer 1850 wurde von Einem von uns in der Nähe von Göttingen, bei Menschen, die bei einem ländlichen Feste von einer mit Schweinefett gebratenen Rindswurst genossen hatten, eine plötzliche Erkrankung beobachtet, deren wesentliche Symptome in einer heftigen Reizung des Magens und Darmkanals, bei den meisten mit bedeutenden, vom Nervensystem ausgehenden Erscheinungen, Delirien, soporösen und lähmungsartigen Zuständen verbunden, bestanden. Nur ein zweijähriges Kind erlag diesen Zufällen, ohne dafs die Section eine wesentliche Veränderung irgend eines Organes

nachgewiesen hätte. Als Ursache dieser Vergiftung, denn dafs eine solche wirklich vorhanden sei, liefs sich bei den angegebenen Umständen wohl kaum bezweifeln, konnte bei der sorgfältigsten Nachforschung nur der Genufs jener Wurs ermittelt werden, denn nur diejenigen, welche von dieser gegessen hatten, waren erkrankt, alle Uebrigen, die bei dem Fest zugegen gewesen, waren verschont geblieben. Es stellte sich ferner entschieden heraus, dafs das Rind, von dessen Fleisch die Wurst stammte, völlig gesund gewesen, dafs dasselbe erst einen Tag vor dem Feste geschlachtet und also die Wurst frisch bereitet war; aber es wurde zugleich ermittelt, dafs das Schweinefett, mit dem dieselbe gebraten war, mehrere Tage lang in einem schlecht verzinnten kupfernen Kessel gestanden hatte und von völlig grüner Farbe gewesen war. Leider war von der fraglichen Substanz nichts mehr zu erhalten, aber es lag um so eher nahe, die Vergiftung dem im Fett gelösten Kupfer zuzuschreiben, als ähnliche Erkrankungen schon früher beschrieben und von den Beobachtern als Wirkungen dieses Metalls betrachtet waren; wir erinnern nur an die von Gmelin*) beobachtete Erkrankung von Mönchen, die mit der von uns beschriebenen die gröfste Aehnlichkeit hat, und von jenem Beobachter der in kupfernen Gefäfsen aufbewahrten Milch und Butter zugeschrieben wurde. Es wurde defshalb die Beobachtung als ein Fall von Kupfervergiftung in der deutschen Klinik 1851, Nr. 39 veröffentlicht. Gegen diese Annahme hat Herr Dr. Paasch in einem im ersten Band der „Casper'schen Vierteljahrschrift für gerichtliche Medicin" erschienenen Aufsatze seine Zweifel ausgesprochen. Sich stützend auf mehrere von ihm selbst beobachtete Fälle, wo nach dem Genufs von Wurst krankhafte Zufälle entstanden waren, die von den Erkrankten

*) Gmelin, Geschichte der mineralischen Gifte, S. 77.

der Zubereitung derselben in kupfernen Geschirren zugeschrieben wurden, während er keine Spur von Kupfer in der Wurst entdecken konnte, sucht er nachzuweisen, dafs die beobachteten Vergiftungserscheinungen nur von dem sogenannten Wurstgift oder einer ranzigen Fettsäure herrühren konnten, und er ist geneigt, auch in unserm Fall eine Wurstvergiftung zu sehen. Indem er dann die Wirkung der Kupferverbindungen weiter kritisirt, kommt er zu dem Resultat, dafs dieselben überhaupt nicht als Gifte zu betrachten sind und nur gröfsere Gaben in Substanz insofern gefährlich werden können, als sie geeignet sind, den Magen anzuätzen. Die letztere Meinung mufsten wir als entschieden unrichtig ansehen, denn die Versuche von Drouand*), Orfila**), Blake***), Mitscherlich†) an Thieren zeigen nicht allein, dafs wenigstens die gewöhnlichen Salze des Kupfers tödtlich wirken können, ohne eine bedeutende Zerstörung des Magens hervorzubringen, dafs die Thiere auch erlagen, wenn das Gift in die Venen eingespritzt oder unter der Haut in das Zellgewebe eingeführt war, sondern dafs auch der Tod nicht immer unter den Erscheinungen einer Gastroenteritis erfolgte, dafs ihm vielmehr fast immer bedeutende, vom Nervensystem ausgehende Symptome, namentlich lähmungsartige Zufälle vorausgingen.

Was nun die fettsauren Kupferverbindungen betrifft, so hat Herr Dr. Paasch seine Ansicht niemals durch irgend welche Versuche bestätigt, und sie mufste uns defshalb so lange als eine reine Vermuthung gelten, als nicht wirkliche Beweise für ihre Richtigkeit beigebracht waren. Wir haben

*) Orfila, Toxicologie générale. 5me édition. Tome I, p. 782.

**) Orfila, ibid.

***) Edinburgh medical Journal LVI, 110.

†) Buchner's Repertorium für die Pharmacie, Bd. VII, S. 357.

aus diesem Grunde die hier einschlägige Literatur genau durchgesehen und konnten allerdings bei den an Menschen gemachten Beobachtungen keinen völlig constatirten Fall antreffen, bei denen die vergiftende Wirkung der fettsauren Kupferverbindung aufser allen Zweifel gestellt wäre und die krankhaften Erscheinungen nicht auch eine andere Deutung zugelassen hätten. Experimente sind aber, so viel wir wissen, über die Wirkung der fettsauren Kupferverbindungen bis jetzt gar nicht angestellt. Christison *) theilt zwar Versuche über die Löslichkeit des Kupfers in Fetten mit, ohne jedoch auf die Wirkung dieser Lösung weiter einzugehen, und Orfila **) fertigt die fraglichen Verbindungen mit der Bemerkung ab: „Quelque compliquée que soit la composition des savons et des savonules quivreux, on pourra toujours en obtenir le cuivre métallique. Les détails, dans lesquels je viens d'entrer en faisant l'histoire des diverses préparations cuivreuses, me dispensent de m'appesantir davantage sur cet objet, d'ailleurs peu important." Er scheint also die giftige Wirkung der fettsauren Kupferverbindung nicht zu bezweifeln, sie aber mehr aus der Analogie mit den übrigen Kupfersalzen zu schliefsen, als sich auf wirkliche Experimente zu stützen. Uns schien indefs der Gegenstand, schon in Rücksicht auf die öffentliche Gesundheitspflege, wichtig genug, um ihn einer näheren Prüfung zu unterwerfen, und wir haben zu diesem Ende eine Reihe von Versuchen angestellt, die wir im Folgenden mittheilen wollen. Wir bemerken dabei, dafs die Untersuchung schon im Jahr 1853 beendigt und das Resultat in der einunddreifsigsten Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte mitgetheilt worden ist.

---

*) Treatise on poison. 4me édition, p. 453.

**) Loc. cit. p. 820.

Versuch I. — Wir bereiteten eine Kupferlösung, indem wir fein zerriebenes Kupferoxyd anhaltend mit Olivenöl mäfsig erhitzten und die grüne Lösung filtrirten. Sie enthielt in 1 Unze 0,03 Grm. Kupferoxyd.

Einem kleinen Hunde gaben wir Morgens 10 Uhr 1 Unze von dieser Lösung. Nach einer halben Stunde erfolgte Erbrechen und anhaltendes Würgen; der Herzschlag war kräftig, aber langsam (60 Schläge); das Thier schien deprimirt, erholte sich aber bald. — Um 11½ Uhr wurde die Dosis wiederholt. Es erfolgte jetzt kein Erbrechen, und obwohl der Hund etwas ermattet zu sein schien, so wurden doch keine weiteren übeln Folgen beobachtet; er frafs alsbald mit grofsem Appetit und war dann wieder vollkommen wohl.

Am *folgenden* Tage erhielt derselbe Hund *zwei* Unzen von der obigen Kupferlösung; am *dritten* Tage 0,2 Grm. stearinsaures Kupferoxyd, das in Olivenöl gelöst war. In beiden Fällen traten keine nachtheiligen Wirkungen ein.

Als am *vierten* Tage die Dosis des stearinsauren Kupferoxyds verdoppelt wurde, erfolgte Erbrechen und reichliche grüne Darmausleerung. Der Hund wurde sehr matt und zeigte auch am folgenden Tage keine Frefslust. Die Versuche wurden defshalb zwei Tage unterbrochen.

Am *siebenten* Tage war der Hund wieder ganz wohl. Er erhielt jetzt 1 Grm. stearinsaures Kupferoxyd, das mit Zucker und Milch zu einer Emulsion zerrührt war. Die Wirkung beschränkte sich darauf, dafs nach zwei Stunden einmaliges Erbrechen erfolgte, wodurch ein Theil des Kupfersalzes ausgeworfen wurde.

Am *achten* Tage wurde dem Hunde eine Auflösung von 1 Grm. stearinsaurem Kupferoxyd in Olivenöl mittelst eines elastischen Rohrs in den Magen gebracht und die Speiseröhre unterbunden. Nach einiger Zeit traten leichte Brechbewegungen ein; andere Erscheinungen, die auf eine Vergiftung

schliefsen liefsen, wurden nicht beobachtet. Die Ligatur wurde am folgenden Tage entfernt und der Hund nach 11 Tagen, also am 19. Tage nach Beginn dieser Versuchsreihe, mit Brucin getödtet.

Bei der Section zeigten sich weder im Magen und Darmcanal, noch in den übrigen Organen besondere Veränderungen.

Um Aufschlufs darüber zu erhalten, ob das stearinsaure Kupferoxyd resorbirt, und auf welche Weise das aufgenommene Kupfer aus dem Körper entfernt werde, haben wir den Harn des Hundes, der vom siebenten bis elften Tage gelassen wurde, ferner die Leber, die Gallenblase nebst Galle, die Nieren, die Milz und das Herz auf ihren Kupfergehalt geprüft. Das Gewebe der Organe wurde mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstört, die erhaltene Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt und der gesammelte Niederschlag mit einigen Tropfen Salpetersäure geglüht. Das rückständige Kupferoxyd lösten wir in Salzsäure, übersättigten mit Ammoniak und bestimmten den Kupfergehalt der blauen Lösung durch Colorimetrie. Als Controleversuch wandten wir die Färbung der angesäuerten Lösung mit Kaliumeisencyanür an; Kupferlösungen, die durch Ammoniak nicht mehr gefärbt werden, werden durch das letztere Reagens noch geröthet. — Wir gelangten zu folgendem Resultat :

Organe	Gewicht derselben	Kupferoxydgehalt
Leber	219,0 Grm.	54,5 Milligrm.
Gallenblase und Galle	5,5 „	0,34 „
Herz	80,5 „	nicht sicher nachzuweisen
Milz	27,5 „	
Nieren	59,0 „	0,12 Milligrm.
Harn	877,0 „	0,22 „

Als wir Lebern und Nieren anderer Hunde, die kein Kupfer erhalten hatten, auf ihren Kupfergehalt prüften, fanden wir, in der Leber, im Mittel von drei nahe übereinstim-

menden Versuchen, 1,6 Milligrm. Kupferoxyd, während wir es in den Nieren nicht nachweisen konnten. — Es scheint demnach keinem Zweifel zu unterliegen, dafs das Kupfer, welches in die Blutmasse gelangt, nur dann in die Nieren und aus diesen in den Harn übergeht, wenn die Zufuhr von Kupfer sehr reichlich war. Eine Kupfervergiftung durch Prüfung des Harns zu constatiren, wird daher nur sehr selten zu einem genügenden Resultat führen können. Die Leber ist das Organ, welches der Blutmasse das aufgenommene Kupfer entzieht; von hier gelangt es allmälig in die Gallenblase, wird mit der Galle in den Darmcanal ergossen und so aus dem Körper entfernt. Wir kommen weiter unten noch einmal hierauf zurück.

Versuch II. — Einem Wachtelhunde wurden 7,5 Grm. eines Kupfersalzes gegeben, welches durch Fällung einer Lösung von Oelseife mittelst schwefelsauren Kupferoxyds bereitet war. Die obige Menge des Salzes enthielt 0,7 Grm. Kupferoxyd. Es wurde, in Oel gelöst, mit Hülfe eines elastischen Rohres in den Magen gebracht und die Speiseröhre unterbunden. Nach einiger Zeit, etwa nach dreifsig Minuten, traten ziemlich starke Brechbewegungen ein und eine Stunde später gingen grün gefärbte Kothmassen ab. Der Hund schien von da an keine weiteren Beschwerden zu haben. Als am folgenden Morgen die Ligatur abgenommen wurde, nahm er bald eine ansehnliche Quantität Milch mit grofsem Appetit zu sich. Vier Tage später wurde der Hund getödtet; bei der Section zeigten sich Magen und Darmcanal nicht afficirt.

Versuch III. — Einem alten Dachshunde wurden 6 Grm. des obigen Salzes (= 0,56 Grm. Kupferoxyd) mit etwas Oel, Gummi und Wasser gleichmäfsig zerrührt gegeben und die Speiseröhre unterbunden. Es erfolgten Brechbewegungen, die bald nachliefsen, so dafs die Ligatur schon nach wenigen

Stunden entfernt werden konnte. Der Hund gab bald grüne schleimige Kothmassen von sich, frafs darauf mit grofsem Appetit und schien sich dann vollkommen wohl zu fühlen. Er wurde noch vier Tage lang beobachtet und dann zu dem folgenden Versuche benutzt.

Versuch IV. — Der Hund erhielt 0,5 Grm. neutrales essigsaures Kupferoxyd, das mit 2 bis 2½ Unzen Olivenöl auf das Sorgfältigste zerrieben war; darauf ward die Speiseröhre unterbunden. Der Hund gerieth alsbald in den traurigsten Zustand; es erfolgten krampfhafte Brechbewegungen, die mitunter nachliefsen und dann mit erneuerter Heftigkeit zurückkehrten. Das Thier stiefs klagende Töne aus, lag, wenn der Brechreiz nachliefs, schlaff auf der Seite und athmete tief und stofsweise. Wir beobachteten den Hund in diesem Zustande vier Stunden lang; am andern Morgen fanden wir ihn todt. Bei der Section zeigte sich der Magen und der obere Theil des Darmcanals stark zusammengezogen und mit einer schleimigen gelblichen Masse bedeckt. Die Schleimhaut des Magens war an vielen Stellen stark geröthet, das Epithelium aufgequollen und theilweise abgestofsen.

Versuch V. — Einem kräftigen Hunde mittlerer Gröfse wurden 0,5 Grm. basisch-buttersaures Kupferoxyd, in einigen Tropfen Buttersäure und etwa 2 Unzen Rüböl gelöst, gegeben und die Speiseröhre unterbunden. Es erfolgten weder Brechbewegungen noch Durchfall; dagegen war der Hund sehr deprimirt, der Herzschlag nicht stark, bisweilen aussetzend und dann kräftige Doppelschläge machend; der Unterleib war zusammengezogen, der Thorax ausgedehnt. Am folgenden Tage dauerte dieser Zustand fort; der Herzschlag war mitunter äufserst rasch (oft über 150 Schläge) und kräftig, so dafs das liegende Thier dadurch stark geschüttelt wurde. Nachmittags gingen einige breiförmige Excremente ab, die nicht durch Kupfer gefärbt waren. Am dritten Tage war der

Hund völlig entkräftet und in einem so traurigen Zustande, dafs wir uns veranlafst sahen, ihn zu tödten. — Bei der sogleich vorgenommenen Section zeigte sich der Magen stark zusammengezogen und leer. Die Schleimhaut war mit einer zähen gelblichen Materie überzogen und mit tief rothen begrenzten Flecken, von welchen das Epithelium abgestofsen war, bedeckt. Auch der obere Theil des Dünndarms zeigte einige solcher Flecken und war mit grünlichgelber Schleimmasse überzogen; der Dickdarm war zum Theil mit schwarzgrüner breiiger Fäcalmaterie angefüllt, die Schleimhaut normal. In der Leber fanden wir 63,3 Milligrm. Kupferoxyd.

Aus den mitgetheilten fünf Versuchen geht hervor, dafs die Auflösung des Kupferoxyds in Fetten und ebenfalls die Kupfersalze, welche fette Säuren mit hohem Atomgewicht, namentlich stearinsaures und ölsaures Kupferoxyd enthalten, allerdings störend auf den Organismus einwirken, indem sie Erbrechen und Durchfall hervorrufen können; dafs aber ihre Wirkung, selbst bei grofsen Gaben, nicht letal ist. Die Kupfersalze, welche flüchtige fette Säuren enthalten, wirken dagegen als starke Gifte und ihre Wirkung tritt um so rascher hervor, je geringer das Atomgewicht der fetten Säure ist. Das essigsaure Kupferoxyd wirkt im höchsten Grade giftig und die Wirkung desselben wird durch eine ansehnliche Menge beigemengten Fettes wohl etwas verzögert, nicht aber verhindert. — Fettmassen, welche durch Aufbewahren in kupfernen Gefäfsen Kupfer aufgenommen haben, scheinen mithin nur dann zu Vergiftungen Veranlassung geben zu können, wenn die Gefäfse nicht sorgfältig gereinigt waren und wirklichen Grünspan enthielten, oder wenn durch Ranzigwerden des Fettes Kupfersalze von flüchtigen fetten Säuren entstanden sind.

Da alle löslichen Kupfersalze beim Vermischen mit einer Seifenlösung sich in unlösliche stearinsaure und ölsaure Salze

verwandeln, so durften wir hoffen, dafs die Seifenlösung ein geeignetes Gegenmittel bei Kupfervergiftungen sein werde. Einige Versuche, die wir hierüber anstellten, führten zu folgendem Resultat.

Versuch VI. — Einem kleinen Hunde wurde 1 Grm. essigsaures Kupferoxyd und bald darauf eine zur Zersetzung hinreichende Menge Seifenlösung gegeben. Es erfolgte sogleich Erbrechen, wodurch der gröfste Theil des Giftes entfernt wurde. Nach etwa einer Stunde erhielt der Hund noch einmal eine kleine Quantität Seifenlösung, die mit etwas Oel vermischt war, um einer nachtheiligen Wirkung der Seife auf die Schleimhaut des Magens vorzubeugen. Es erfolgte wiederum Erbrechen; weitere Nachwirkungen wurden nicht wahrgenommen.

Zwei Tage später erhielt derselbe Hund, nachdem er zuvor ätherisirt war, 1 Grm. essigsaures Kupferoxyd und darauf etwas mehr als die äquivalente Menge Seifenlösung. Kaum war die Speiseröhre unterbunden, als ein heftiges Würgen eintrat, das mehrere Stunden anhielt. Der Hund wurde in diesem Zustande Abends von 5 bis 7 Uhr beobachtet; am andern Morgen fanden wir ihn todt. — Die Section wurde 24 Stunden später gemacht. Der Magen und Darmcanal waren bis zum Coecum zusammengezogen, ohne Spur von Speiseresten und Fäcalmaterie, die Schleimhaut war mit einer fadenziehenden grünlichweifsen Masse überzogen, das Epithelium stark aufgequollen und zum Theil abgestofsen, die Schleimhaut darunter nur an einzelnen Stellen leicht geröthet. Coecum und Colon enthielten etwas bläuliche, breiige Fäcalmaterie, die Scheimhaut war gesund. Nieren, Blase, Leber, Herz und Lungen normal.

Versuch VII. — Einem ätherisirten Wachtelhunde wurde 1 Grm. essigsaures Kupferoxyd und 7 Grm. Seife, beide in wässeriger Lösung, unmittelbar nach einander gegeben und

die Speiseröhre unterbunden. Nach fünf Minuten traten starke Brechbewegungen ein, die von Zeit zu Zeit mit Heftigkeit wiederkehrten. Eine halbe Stunde später schien der Hund grofse Schmerzen zu haben, er legte sich auf die Seite, athmete kurz aber heftig, stofsweise, mit ausgestreckter Zunge, und stiefs häufig klagende Töne aus. Mitunter erholte er sich auf einige Minuten und versuchte zu gehen, worauf er aber, unter heftigem Brechreiz, sogleich in den früheren Zustand zurückfiel. Er starb andern Tags 12 Uhr. — Bei der Section zeigten sich die Lungen mit dunkelem Blut überfüllt, die Ränder derselben zum Theil emphysematisch aufgetrieben. Das rechte Herz enthielt eine beträchtliche Menge dunkelen dickflüssigen Blutes, ebenso die grofsen Venen der Brusthöhle. Die Speiseröhre war normal, der Magen in seiner ganzen Ausdehnung mit einem röthlichen zähen Schleim überzogen. Die Schleimhaut desselben im Fundus, namentlich gegen den Pylorus hin, schwarzgrün gefärbt, an allen übrigen Stellen intensiv braunroth, von eigenthümlich höckerig drusigem Aussehen, hart und resistent, wie verhornt; an einzelnen Partieen oberflächlich erodirt und hier mit einer dünnen Schichte schwarzen zähen Bluts bedeckt. Der submucöse Zellstoff röthlich gefärbt, erodirt; die Gefäfse desselben mit dunkelem schwarzem Blut gefüllt. Die Schleimhaut des Duodenum geröthet, mit blutigem Schleim bedeckt; ihre Drüsen stark geschwellt. Die Röthe der Schleimhaut verlor sich unterhalb des Duodenum allmälig, indem im ersten Drittel des Jejunum nur einzelne injicirte Stellen auftraten und weiterhin die Schleimhaut völlig blafs erschien. Die Gefäfse der Mesenterien waren indefs überall mit dunkelem Blut angefüllt. Die Leber blutreich, die Gallenblase durch Galle stark ausgedehnt; die übrigen Organe der Unterleibshöhle normal.

Nach diesen beiden Versuchen ist es klar, dafs im Magen die Zersetzung des essigsauren Kupferoxyds durch Seifen-

lösung nicht vollständig oder nicht rasch genug vor sich geht, um die giftige Wirkung desselben zu beseitigen. Dennoch halten wir die Seife für das geeignetste Antidot bei Kupfervergiftungen, sobald das Erbrechen nicht gehindert wird. Wir retteten dadurch nicht nur den zu Versuch VI angewandten Hund, sondern noch drei andere Hunde, von denen der eine sogar 1,5 Grm. essigsaures Kupferoxyd erhielt. In allen Fällen vermischten wir, aus dem oben angeführten Grunde, die später gereichten Portionen der Seifenlösung mit einer kleinen Menge Oel. Nachdem die durch das heftige Erbrechen herbeigeführte Mattigkeit überwunden war, zeigte sich bei den Thieren nicht die geringste üble Nachwirkung.

Wir haben durch quantitative Bestimmungen des Kupfers in den verschiedenen Organen (Versuch I u. V) nachgewiesen, dafs sich dasselbe nach dem Genufs von Kupferpräparaten ganz besonders in der Leber anhäuft und aus dieser in die Galle übergeht, mit der es allmälig in den Darmcanal gelangt und aus dem Körper entfernt wird. Wir vermutheten daher, dafs die Verbindungen des Kupferoxyds mit Gallensäuren ebensowenig giftig wirken würden, wie das stearinsaure und ölsaure Kupferoxyd. Um hierüber Gewifsheit zu erlangen, stellten wir folgenden Versuch an.

Versuch VIII. — Einem grofsen, mit Chloroform betäubten Rattenfänger wurden 0,25 Grm. Kupferoxyd in der Form von glycocolsaurem Salz gegeben und die Speiseröhre unterbunden. Unmittelbar darauf traten heftige Brechbewegungen ein, die Stunden lang, mit kurzen Unterbrechungen, anhielten. Der Hund legte sich auf die Seite, athmete kurz und stofsweise, winselte kläglich, kurz es traten genau dieselben Erscheinungen ein, die wir bei Versuch VII angeführt haben. Als der Brechreiz nach etwa 2¼ Stunden nachliefs, wurden einige Unzen Milch gegeben, die jedoch nicht freiwillig genommen wurden. Eine halbe Stunde später erfolgte Erbrechen

einer grünlichen Flüssigkeit, wodurch ein ansehnlicher Theil des Giftes entfernt wurde. Trotzdem nahmen die Kräfte rasch ab, der Hund lag ganz schlaff auf der Seite und der Tod erfolgte unter krampfhaften Zuckungen 5 Stunden nach Beginn des Versuchs. — Bei der Section zeigte sich der Magen theilweise mit einer rothbraunen, schleimigen, trüben Flüssigkeit gefüllt und Blutergufs in das Unterschleimhautgewebe von der Cardia bis zum Pylorus. Die Magenschleimhaut war gesund, erschien aber fast schwarz durch die Farbe des Unterschleimhautgewebes. Die Oberfläche der Schleimhaut war mit einem zähen, dunkelbraunrothen Gerinnsel, das sich leicht abschaben liefs, bedeckt; es bestand aus Epithelialzellen, Labzellen und einer grofsen Menge gefärbter Körnchen, wahrscheinlich veränderten Blutkörperchen. Pylorus, Duodenum und der ganze Darmcanal waren normal; der letztere enthielt nur eine geringe Menge einer grünlichen Flüssigkeit und war bis zum Rectum hinab durch Gase stark aufgetrieben. Alle übrigen Organe waren gesund.

Dieser letzte Versuch zeigt, dafs das glycocholsaure Kupferoxyd nicht weniger giftig wirkt, wie das essigsaure Kupferoxyd. Die Entfernung des in den Organismus aufgenommenen Kupfers durch die Galle ist also nur defshalb nicht von bedeutenden Gesundheitsstörungen begleitet, weil die Menge des Kupfersalzes, das auf einmal in den Darmcanal gelangt, eine sehr geringe ist (in 5,5 Grm. Galle und Gallenblase fanden wir 0,34 Milligrm. Kupferoxyd), und es darf füglich angenommen werden, dafs nur ein kleiner Theil desselben wieder resorbirt, die gröfste Menge aber mit den Excrementen aus dem Körper entfernt wird. Unter solchen Umständen erklärt es sich auch leicht, warum die Entfernung des Kupfers aus der Leber so langsam vor sich geht und ein kleiner Kupfergehalt derselben, herrührend von dem Kupfergehalt der Nahrungsmittel, bei Menschen und Thieren stets nachweisbar ist.

Beiträge zur Beleuchtung derjenigen chemischen Verhältnisse, welche bei den im Handel vorkommenden Balsamen stattfinden;

von *E. A. Scharling.*

(Vorgetragen vor der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Kopenhagen).

(Schlufs der S. 95 abgebrochenen Abhandlung.)

Vom schwarzen Peru-Balsam.

Diese Handelswaare wird nach dem Berichte Nouvel's an Pereira dadurch gewonnen, dafs die Indianer in gewisse Bäume Einschnitte machen und in diesen letzteren, nachdem sie den Baum mit einem lebhaften Feuer umgeben, Baumwollenlappen anbringen. Im Verlaufe von 10 bis 12 Tagen wird der Baum geleert, die Lappen werden gesammelt und 5 bis 6 Stunden lang mit Wasser ausgekocht. Der spec. schwerere Balsam sinkt zu Boden und vermischt sich mit dem durch Auspressen der Lappen erhaltenen. Während dieser Operationen nimmt der anfangs grünlichbraune Balsam eine schwarzbraune Farbe an. Um das viele in dem aus den Bäumen fliefsenden Balsam enthaltene Wasser zu entfernen, mufs der Balsam sehr lange kochen. Nouvel berichtet, Balsam gekauft zu haben, der nach 3- bis 4stündigem Kochen noch 55 bis 60 pC. Wasser enthielt.

Erst nachdem ich längere Zeit mit der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Peru-Balsams beschäftigt gewesen, sind mir diese Mittheilungen zur Kenntnifs gekommen; sonst würde ich nicht so viel Zeit und Arbeit auf Untersuchung eines Stoffs verwandt haben, dessen Ungleichartigkeit schon aus der Art und Weise, wie er gewonnen wird, hervorzugehen scheint. Kommt noch dazu, dafs man

sich kaum darauf verlassen kann, dafs die Indianer allezeit aus den rechten Bäumen den Balsam hernehmen, so ist es leicht begreiflich, was der Grund sein mag, dafs man nicht immer dieselben Producte erhält, wenn man verschiedene Proben des im Handel vorkommenden Peru-Balsams einer gleichen Behandlung unterwirft.

Aufser den älteren Versuchen Richter's über die Zusammensetzung des Peru-Balsams sind es zunächst die von Fremy, Plantamour und E. Kopp angestellten Untersuchungen, die in den neueren chemischen Lehrbüchern erwähnt werden; und ziemlich allgemein findet man die Meinung Kopp's, dafs Cinnameïn mit Styracin, und dafs Peruvin mit Styracon oder Styron identisch sei, als ausgemachte Wahrheit hingestellt. Da diese Annahme indessen den von mir gemachten Erfahrungen zuwiderläuft, so werde ich hier etwas umständlicher, als es vorher geschehen, diejenigen Versuche mittheilen, die ich in der fraglichen Beziehung angestellt habe, wobei ich jedoch bemerke, dafs sich die Versuche über einen Zeitraum von 5 Jahren erstrecken.

Fremy gab bekanntlich an, dafs sich bei Behandeln von Peru-Balsam mit concentrirter Kalilauge Peru-Balsam-Oel oder das sogenannte Cinnameïn in unreinem Zustande ausscheide. Durch Anwendung von Steinöl suchte er es zu reinigen und fand, dafs es sich nicht destilliren lasse ohne eine theilweise Umänderung zu erleiden, da der Siedepunkt des Cinnameïns sehr hoch liege. Plantamour wandte Kali und Weingeist zur Darstellung reinen Cinnameïns an. Da ich gefunden hatte, dafs Aether und Schwefelkohlenstoff, obgleich beide bei einem viel niedrigeren Wärmegrad als Weingeist oder Steinöl kochen, sich dennoch nur sehr schwierig, nämlich durch langdauernde Einwirkung einer verhältnifsmäfsig starken Wärme, oder mittelst Durchleiten von Wasserdämpfen, aus Cinnameïn austreiben lassen, so hielt ich es nicht für wahr-

scheinlich, dafs es Fremy oder Plantamour gelungen sei, jede Spur der angewandten Reinigungsmittel zu entfernen, und ich vermuthete daher, dafs ihre Analysen mit nicht ganz reinem Cinnameïn müfsten angestellt worden sein.

Damit jede Zumischung kohlenwasserstoffhaltiger Körper vermieden, auch nicht das Cinnameïn dem Einflusse der concentrirten Kalilauge ausgesetzt werde, kochte ich eine Quantität peruvianischen Balsam zu wiederholten Malen mit Lösungen von kohlensaurem Natron ab. In der Regel wurde ein gleiches Gewicht von kohlensaurem Natron wie von Balsam angewandt. Durch demnächstiges wiederholtes Abkochen mit Wasser ward das zimmtsaure Natron, das sich gebildet, entfernt; der Rückstand zerfiel in zwei Theile, eine festere harzähnliche Masse und eine gelbbraune Flüssigkeit. Diese letztere ward in einen Kolben gegossen, der in einem Oelbad bis zu 170° C. erwärmt wurde; durch die so erhitzte Flüssigkeit wurden bis zu 170° C. erhitzte Wasserdämpfe geleitet; bei diesem Verfahren destillirte das Cinnameïn als eine ungefärbte, etwas milchige Flüssigkeit über. Bei Steigerung der Wärme des Oelbads und der Wasserdämpfe auf 200° C. ward das Destillat gelblich und es nahm allmälig, selbst bei Aufbewahrung in verschlossenen Gefäfsen, eine dunklere Farbe an und glich nach 14 Tagen durchaus dem nur durch kohlensaures Natron gereinigten Peru-Balsam.

Das ungefärbte Cinnameïn hält eine kleine Menge Wasser sehr fest zurück; daher mufs man es längere Zeit mit Chlorcalcium stehen lassen, und zwar am besten bei schwacher Wärme. Von allem Wasser befreit bildet es eine wasserhelle, stark lichtbrechende, ölartige Flüssigkeit, die einen angenehmen, aber sehr schwachen Geruch und einen gewürzhaften, an den von Fett erinnernden Geschmack hat; sie wirkte nicht auf Lackmuspapier. Bei 14° C. wurde sein spec. Gewicht = 1,098 und bei 25° C. = 1,0925 gefunden. Durch

Abkühlen bis 15° C. wurde es noch nicht krystallisirt erhalten; dagegen bildete ein Theil des unter Wasser stehenden Cinnameïns nach einiger Zeit eine feste krystallinische Masse. Schon bei 12 bis 15° C. Wärme schmolzen diese Krystalle, aber bei Stehenlassen und einigem Abkühlen kamen mitunter aufs neue Krystalle zum Vorschein.

Mehrere dieser Krystalle, die in ein Uhrglas gelegt wurden, nur gegen Staub und unmittelbaren Sonnenschein geschützt in einem Zimmer, wo die Wärme nicht sehr wechselte, schmolzen zu wiederholten Malen freiwillig und krystallisirten abermals.

Als ein Theil der zuerst erhaltenen Krystalle in kochendem Weingeist aufgelöst wurden, gelang es nicht, später die Flüssigkeit zum Krystallisiren zu bringen.

Das Cinnameïn verhält sich in dieser Beziehung etwas verschieden von Styracin, das sich leicht, wenn auch nur langsam, nach vorgängiger Auflösung in Weingeist krystallisiren läfst.

Das flüssige Cinnameïn, in ein Uhrglas gegossen, unter gehörigem Schutz gegen Staub, und dem Einflufs der Atmosphäre und der Sonne überlassen, liefs mehrere Monate hindurch keine sichtbare Veränderung wahrnehmen, erst nach Verlauf von mehreren Jahren begann das Cinnameïn einen unangenehmen ranzigen Geruch anzunehmen und sauer zu reagiren.

Durch Verbrennen des damals nach meinem Ermessen reinen Cinnameïns mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali wurden folgende Resultate erhalten :

1.	0,246	Grm.	Cinnameïn	gab	0,717 CO_2	und	0,164 HO.
2.	0,245	„	„	„	0,7105 „	„	0,145 „
3.	0,2305	„	„	„	0,672 „	„	0,139 „
4.	0,219	„	„	„	0,639 „	„	0,129 „

Diesen Resultaten entsprechen :

	1.	2.	3.	4.	Aequivalente	Berechnet
C	79,56	79,18	79,59	79,67	30	79,33
H	7,38	6,56	6,68	6,58	15	6,59
O	13,06	14,26	13,73	13,80	4	14,08.

Durch anhaltendes Kochen des Cinnameïns mit kaustischer Kalilauge wurden Peruvin und zimmtsaures Kali gebildet; aber das so erhaltene Peruvin, dessen Siedepunkt bei ungefähr 180° C. lag und zum Theil beim Abkühlen zu — 15° C. krystallisirte, hatte eine andere, als die von Fremy und Plantamour gefundene Zusammensetzung. Nach meinen Analysen schien es aus 74,30 pC. C, 9,27 pC. H und 16,43 pC. O zu bestehen; diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{12}H_9O_2$.

Um den Einflufs der Atmosphäre auf dieses Peruvin zu untersuchen, wurden am 10. Mai 1851 1,075 Grm. in eine tubulirte Retorte gegossen, in deren Halse ein Korkpfropf mit einer knieförmigen, an beiden Enden offenen Glasröhre angebracht wurde. Schon nach einigen Tagen hatte sich das Gewicht der Flüssigkeit vermindert, und diese Verminderung dauerte längere Zeit, jedoch unregelmäfsig fort. Nach einigen Monaten krystallisirte ein fester Körper aus und die Flüssigkeit reagirte stark sauer. Am 10. Juni 1852, wo der gröfste Theil des Peruvins in weifse Krystalle verwandelt war, wurde der Inhalt der Retorte mit einer Lösung kohlensauren Natrons gekocht. Hierbei schieden sich einige Tropfen eines öligen Körpers ab, der specifisch schwerer war als Wasser; die wässerige Auflösung wurde mit etwas verdünnter Salpetersäure neutralisirt und dann neutrales salpetersaures Silberoxyd zugegossen. Der dadurch entstandene Niederschlag war ziemlich leicht löslich in Wasser; nach dem Waschen, zuerst mit wenigem Wasser, dann mit schwachem Weingeist, ward ein Salz erhalten, welches ans Tageslicht gebracht schwarz wurde. 0,1855 Grm. dieses Salzes

hinterliefsen nach dem Glühen 0,0865 Grm. metallisches Silber, was 0,0929 Silberoxyd = 50,08 pC. entspricht.

Bei einem zweiten Versuche wurden aus 0,1775 Grm. Salz 0,084 Grm. metallisches Silber = 50,83 pC. Silberoxyd erhalten. Beim Kochen der freien Säure mit Salpetersäure war kein Geruch von Bittermandelöl wahrzunehmen. Diese Verhältnisse sprechen dafür, dafs das Peruvin zum Theil in Benzoësäure verwandelt worden sei.

Bei Zugiefsen von Peruvin zu gereinigtem Steinöl und fernerem Beimischen von Schwefelkohlenstoff und pulverisirtem Kalihydrat schied sich eine weifse Salzmasse aus, die nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliefspapier geprefst und dann in etwas destillirtem Wasser aufgelöst wurde. Aus der Lösung, die, nachdem sie filtrirt worden, unter die Glocke einer Luftpumpe über eine Schale mit Schwefelsäure gesetzt ward, wurden hellgelbe, prismatische Krystalle erhalten, deren Flächen eine grofse Menge Querstreifen hatten. Da die Quantität dieser Krystalle zu geringe war, um damit Elementaranalysen vorzunehmen, wurden einige derselben in Wasser aufgelöst und bei Zusatz von Blei- und Kupfersalzen durchaus ähnliche Reactionen erhalten, wie mit xanthogensaurem Kali.

Durch Auflösen von Zimmtsäure in Peruvin, ungefähr gleicher Aequivalente beider Substanzen, ward eine saure dickflüssige Substanz erhalten, aus welcher bei Zuleitung von Chlorwasserstoffgas und nachfolgendem Kochen mit Wasser eine neutrale, durchaus cinnameïnähnliche Flüssigkeit erhalten wurde, von gröfserem spec. Gewicht als Wasser.

Es schien hiernach Grund zu sein, das Peruvin für eine Art Alkohol zu halten, und nicht, wie ich früher annahm, für einen zusammengesetzten Aether.

Dem Anschein nach kann aber das Cinnameïn als ein zusammengesetzter Aether betrachtet werden.

Die oben beschriebenen Versuche mit Peru-Balsam hatte ich in den Jahren 1849, 1850 und zu Anfang des Jahres 1851 angestellt.

Sollte man das Peruvin mit einigem Rechte zu den Alkoholarten zählen dürfen, so müfsten gröfsere Quantitäten ausgeschieden werden, um daraus Verbindungen, die diese Ansicht bestätigten, darzustellen.

Während eines kurzen Aufenthalts zu Hamburg im August 1851 kaufte ich von einem dortigen, mir vom Apotheker Ulex empfohlenen Handelshause einige Pfund Peru-Balsam. Dieser Balsam war aus England in Originalpackung bezogen und allen äufseren Kennzeichen nach unverfälscht. Die von Ulex angegebenen Reagentien zur Prüfung der Reinheit des Peru-Balsams wurden angewandt, ohne dafs die Anwesenheit fremder Stoffe dadurch entdeckt wurde. Der Balsam war dünnflüssiger als derjenige Peru-Balsam, mit dem ich früher gearbeitet hatte. Das aus diesem Balsam dargestellte Cinnameïn setzte leichter Krystalle ab, als es mit dem früher dargestellten Cinnameïn der Fall gewesen. Schon das nur mittelst kohlensauren Natrons gereinigte Oel des Peru-Balsams setzte nach ungefähr einem Jahre Krystalle ab. Durch Auflösen und Umkrystallisiren dieser Krystalle wurde eine geringe Quantität Styracin erhalten, denn durch Verbrennen von 0,162 Grm. dieser Krystalle erhielt man 0,485 Grm. Kohlensäure und 0,089 Grm. Wasser, so dafs die Krystalle also 82,48 pC. C und 6,1 pC. H enthielten.

Die Mutterlauge konnte zu einem neuen Anschufs von Krystallen nicht gebracht werden. Ein Mittel, jedwede Spur von in Cinnameïn aufgelöstem Styracin zu entfernen, ist mir nicht bekannt geworden, und indem ich nun mehrere Untersuchungen über Flüssigkeiten mittheile, die ich für Cinnameïn hielt, mufs ich es dahin stehen lassen, ob dieses Cinnameïn nicht etwa eine kleine Menge Styracin enthalten habe.

Das Ansehen, der Geruch und das spec. Gewicht der Flüssigkeit war dem von mir früher beschriebenen Cinnameïn ähnlich. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und etwas chromsaurem Kali im hintersten Theile der Verbrennungsröhre wurden folgende Resultate erhalten :

1. 0,1815 Grm. Cinnameïn gab 0,534 CO_2 und 0,108 HO.
2. 0,218 „ „ „ 0,641 „ „ 0,12 „
3. 0,2365 „ Metacinnameïn oder krystallisirtes Cinnameïn gab 0,695 CO_2 und 0,132 HO.
4. 0,228 Grm. Metacinnameïn gab 0,671 CO_2 u. 0,124 HO.
5. 0,1685 „ „ „ 0,496 „ „ 0,091 „

Hiernach wurden gefunden :

	1.	2.	3.	4.	5.
C	80,27	80,20	80,16	80,27	80,27
H	5,95	6,11	6,19	6,03	5,99.

Diese Analysen stimmen unter sich überein, weichen aber etwas von den obigen Analysen des aus älterem Peru-Balsam dargestellten Cinnameïns ab.

Die Formel, die zunächst diesen Analysen zu entsprechen scheint, ist $C_{32}H_{14}O_4$, welche verlangt 80,67 pC. C u. 5,88 pC. H.

Durch Destillation dieses Cinnameïns mit Kalilauge oder einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat wurde kein solcher Körper, wie das von mir früher dargestellte Peruvin erhalten; das Destillat hatte nicht den eigenthümlichen Geruch und das geringe spec. Gewicht des Peruvins; es hatte ungefähr dasselbe spec. Gewicht wie Wasser und grofse Aehnlichkeit mit Styracon, ausgenommen den Geruch desselben.

Dagegen war es, so wie Styracon, ziemlich leicht löslich in Wasser und mufste gröfstentheils mittelst Kochsalz aus dem Wasser abgeschieden werden. Nachdem diese styraconähnliche Flüssigkeit einige Tage über Chlorcalcium gestanden hatte, wurde sie einer gebrochenen Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit begann schon bei 100° C. und zwar in Folge

etwas zurückgehaltenen Weingeistes zu kochen; nachdem aber bei dieser Wärme einige Tropfen überdestillirt waren, stieg der Siedepunkt schnell auf 150° C.; späterhin stieg er langsam bis auf 205° C., und bei dieser Temperatur erhielt sich der Siedepunkt längere Zeit constant. Was hier destillirte, wurde für sich gesammelt; später stieg der Siedepunkt wiederum nach und nach, und als er bis auf 250° C. gestiegen, erstarrte das Destillat im Retortenhalse in weifsen, krystallinischen Nadeln; bei Erwärmung des Retortenhalses schmolzen die Krystalle und die geschmolzene, indifferente Substanz flofs in die Vorlage hinab, wo sie wiederum erstarrte. Da die Quantität dieser Krystalle zu geringe war, um damit eine Elementaranalyse vorzunehmen, so wurden dieselben in Weingeist aufgelöst; und diese Lösung liefs man in einer offenen Schale stehen, nur durch eine grofse Glasglocke vor dem Staube geschützt. Nach Verlauf von 6 Wochen, während welcher der Weingeist verdampft war, fand sich der Boden des Gefäfses mit dünnen, breiten, zugespitzten Krystallprismen überzogen, die sehr stark sauer reagirten. Nach der Neutralisation mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und Zusatz von neutralem salpetersaurem Silberoxyd entstand ein käseähnlicher Niederschlag, der zuerst mit Wasser, später mit Weingeist gewaschen, bei 110° C. getrocknet, dann gewogen und hierauf geglüht wurde. Das Gewicht des Salzes betrug 0,06 Grm. und das Gewicht des zurückgebliebenen Silbers 0,0277 Grm.; hiernach hatte also das Salz 50,2 pC. Silberoxyd enthalten, was dafür spricht, dafs die Säure Benzoësäure war.

Die Leichtigkeit, womit das krystallinische, indifferente Sublimat in Benzoësäure verwandelt war, widerspricht der Annahme, es sei Styron gewesen; vielmehr scheint es ein mit Peruvin isomerer Körper gewesen zu sein.

Als man einer gebrochenen Destillation diejenigen Flüssigkeiten unterwarf, die sich angesammelt, als der Siedepunkt des rohen Peruvins von 150 auf 205° C. stieg, ward als Hauptbestandtheil eine Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt bei 179° C. lag. Diese Flüssigkeit hatte also ungefähr gleichen Siedepunkt mit dem früher von mir dargestellten Peruvin, war aber weniger leichtflüssig, hatte einen schwächeren Geruch und ein gröfseres spec. Gewicht als das Peruvin von 1849. Auch konnte sie nicht durch Abkühlen in einem Gemisch von Eis und Kochsalz zum Krystallisiren gebracht werden.

Ich unternahm einige Elementaranalysen dieser Flüssigkeit, die also nach der Angabe Kopp's Styracon sein sollte. Die Analysen wurden theils mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali, theils mit chromsaurem Bleioxyd und etwas chlorsaurem Kali ausgeführt.

1. 0,1535 Grm. Flüssigkeit gab 0,428 CO_2 und 0,103 HO.
2. 0,21 " " " 0,597 " (die Wasserbestimmung ging verloren).
3. 0,143 Grm. Flüssigkeit gab 0,406 CO_2 und 0,10 HO.
4. 0,207 " " " 0,59 " " 0,137 "

Hiernach wurden also gefunden :

	1.	2.	3.	4.
C	77,63 pC.	77,55 pC.	77,83 pC.	77,82 pC.
H	7,45 "	—	7,76 "	7,60 "

Diesem entspricht die Formel $C_{14}H_8O_2$, welche 77,77 pC. C, 7,50 pC. H und 14,73 pC. O verlangt.

Als man ein wenig von diesem Peruvin über Platinschwarz gofs und es dem Sonnenschein aussetzte, ward nach einigen Minuten ein unverkennbarer Geruch nach Benzoylwasserstoff bemerkbar. Ganz auf gleiche Weise verhielt sich eine Portion Peruvin, die im Jahre 1854 durch Behandeln von Cinnameïn aus einer neuen Quantität Peru-Balsam mit einer weingeisti-

gen Lösung von Kalihydrat dargestellt worden war. Durch Behandeln des so umgewandelten Peruvins mit saurem schwefligsaurem Kali, nach der Methode Bertagnini's, wurden Krystalle erhalten, die, nachdem sie getrocknet, mit Aether abgewaschen und dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt worden waren, zuerst etwas schweflige Säure, aber später einen starken Geruch nach Benzoylwasserstoff entwickelten.

Hiernach verhält sich das Peruvin durchaus verschieden vom Styracon, das bei einer ähnlichen Behandlung Cinnamylwasserstoff gab, ganz so wie es Strecker zuerst am Styron bemerkte, nur dafs die Umbildungen dieser letzteren Körper etwas langsamer als die des Peruvins vor sich gehen. — Damit diese Umbildung schnell geschehe, mufs das Peruvin nur in so kleinen Portionen über das Platinschwarz gegossen werden, dafs letzteres nicht vollständig vom Peruvin überdeckt, auch nicht veranlafst wird, eine klebrige Masse zu bilden, denn in diesen beiden Fällen würde die Umbildung um vieles verzögert werden.

Durch die früheren Versuche war es dargethan worden, dafs sich Peruvin durch alleinigen Einflufs der Atmosphäre, wenn auch nur langsam, in Benzoësäure umwandeln lasse, was mit einer vorläufigen Verwandlung in Benzoylwasserstoff vollkommen gut übereinstimmt.

Als bei dem obigen Versuche mit Peruvin und Platinschwarz der Geruch nach Benzoylwasserstoff nach einigen Tagen verschwunden war, suchte ich die Benzoësäure darzustellen, von der ich vermuthete, dafs sie durch Oxydation des Benzoylwasserstoffs entstanden sei.

Die Mischung mit Platinschwarz wurde daher mit einer Lösung von kohlensaurem Natron abgekocht; indessen wurde durch Zugiefsen von Salzsäure zur filtrirten Lösung, nachdem diese eingedampft war, keine Ausscheidung von Benzoësäure

erhalten. Erst nach Verlauf von 24 Stunden wurden einige blumenkohlähnliche Krystalle erhalten, die in Weingeist sehr leicht löslich waren und mit Ammoniak gesättigt keinen Niederschlag mit neutralem Eisenchlorid erzeugten. Mit salpetersaurem Silberoxyd wurde ein Niederschlag nicht sogleich erhalten; beim Eindampfen der Auflösung aber färbte sich diese schwarz und es bildeten sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, nach Abkühlen und Stehenlassen, weiſse Krystalle, die abgewaschen, getrocknet, gewogen und geglüht 48,8 pC. metallisches Silber hinterlieſsen. So scheint sich Benzoësäure gebildet zu haben, indem ein Theil des salpetersauren Silberoxyds reducirt wurde, und diese Reduction, meine ich, sei durch eine Säure bewirkt, analog der Aldehydsäure des Weingeistes, während diese Säure selbst zu Benzoësäure oxydirt worden ist.

Die Verwandlung des Peruvins in Benzoylwasserstoff mittelst Platinschwarz scheint ferner dafür zu sprechen, daſs Peruvin mit der von Cannizzaro aus Bittermandelöl dargestellten Flüssigkeit identisch sei. Sollte dieſs aber nicht der Fall sein; so scheint Peruvin eher derjenige Alkohol zu sein, dessen Aldehyd Benzoylwasserstoff und dessen Säure Benzoësäure ist, als jene aus dem Benzoylwasserstoff selbst dargestellte Flüssigkeit, deren Verwandlung in Benzoylwasserstoff bis jetzt nur beim Behandeln mit Salpetersäure beobachtet worden; denn bekanntlich werden mittelst dieser Säure verschiedene Körper in Benzoylwasserstoff umgewandelt.

In welchem Verhältnisse aber die beiden verschiedenen hier Peruvin genannten Flüssigkeiten zu einander stehen, bin ich leider zur Zeit nicht im Stande näher zu beleuchten. Vergebens habe ich durch angemessenes Behandeln sehr geringer, theils von hieraus, theils aus Stockholm bezogener Quantitäten älteren Peru-Balsams eine irgend hinreichende Quantität des ersterwähnten Peruvins darzustellen gesucht.

Wahrscheinlich ist es die letzterwähnte Flüssigkeit, die in der Regel durch Zersetzung desjenigen Cinnameïns gewonnen wird, das man aus dem jetzt im Handel vorkommenden Peru-Balsam erhält.

Unzufrieden darüber, dafs ich kein Mittel wisse, in Ermangelung des Peru-Balsams, von dem ich mit Bestimmtheit wufste, dafs er kein Styracin enthalte, mir auf zuverlässigem Wege durchaus reines Cinnameïn zu verschaffen, liefs ich die mir gebliebenen Reste von Cinnameïn und Metacinnameïn in einem Schranke stehen und beobachtete hin und wieder die anfangs unmerklichen, nachher aber bemerkbareren Veränderungen, welche diese Präparate zu erleiden schienen. — Was das Metacinnameïn anlangt, so stellte sich ein verschiedenes Resultat heraus. In einem Glase war es nämlich in eine fliefsende Masse verschmolzen, auf deren Grund sich ein ziemlich dickflüssiger Körper angesammelt hatte; in einem anderen und zwar kleineren Glase waren die Krystalle ebenfalls verschwunden, aber der Inhalt der Flasche war keine flüssige, sondern eine feste klare Masse. — Was das flüssige Cinnameïn betrifft, so war nach und nach der gröfsere Vorrath, von 2 Loth ungefähr, weniger klar geworden, namentlich war der unterste Theil desselben trübe. — Dadurch ward ich auf die Vermuthung gebracht, das Cinnameïn habe vielleicht etwas weniges Chlorcalcium enthalten, das sich im Laufe der Jahre ausgeschieden. Um solches zu ermitteln, wurden 1,159 Grm. Cinnameïn in einen Platintiegel gebracht, der vorsichtig erhitzt und geglüht wurde. Das Gewicht des Platintiegels erhielt sich nach dem Glühen unverändert; keine Spur eines feuerfesten Körpers war in dem vollkommen blanken Tiegel zu entdecken.

Um zu prüfen, ob die Unklarheit etwa von einer Spur von Wasser herrühre, wurde ein Theil des Cinnameïns über

Chlcorcalcium gegossen und später mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Aus 0,196 Cinnameïn wurden 0,5728 Grm. Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser erhalten. — Diese Resultate entsprechen 79,64 pC. C und 6,12 pC. H, und der Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt des Cinnameïns war also unverändert.

Beim Erwärmen des trüben tropfbaren Cinnameïns in einer kleinen Retorte fing schon, als der in der Retorte angebrachte Thermometer 230° C. zeigte, die Flüssigkeit zu kochen an; gleichzeitig aber mit dem Kochen setzte sich ein fester Körper an den Seiten der Retorte ab. Ungeachtet man beim Erhitzen mit der gröſsten Vorsicht verfuhr, hatten die wenigen überdestillirten Tropfen dennoch einen schwach empyreumatischen Geruch. Die Destillation wurde daher abgebrochen und der Retorteninhalt in Weingeist von 93° Tr. gegossen. Hierin wurde Einiges durch die Stubenwärme, der Rest aber erst durch Kochen des Gemenges aufgelöst; beim Abkühlen der Auflösung schieden sich weiſse Flocken ab.

Beim Abfiltriren des Metacinnameïns von der in demselben abgeschiedenen klaren Gallerte und Behandeln der letzteren mit Weingeist von 93° Tr., zeigte sich die Gallerte darin bei gewöhnlicher Wärme unlöslich, aber löslich beim Kochen des Weingeistes. Beim Abkühlen dieser Lösung schied sich fast alles Aufgelöste in Gestalt weiſser Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt und an der Luft getrocknet das Ansehen coagulirten Albumins annahmen. Bei Erwärmung auf 120° C. im Luftbade schmolz es nicht, sondern ward durchsichtig, gleich trockenem Albumin, ohne jedoch spröde zu werden.

Dieses Verhältniſs ist um so mehr zu beachten, als eine dritte Portion Cinnameïn desselben Präparats, die am 26. November 1851 in eine offene, mit Tag und Jahr bezeichnete Schale, nur mittelst einer Glasglocke gegen den Staub geschützt, gegossen war, übrigens aber neben den anderen,

Cinnameïn und Metacinnameïn enthaltenden Gläsern gestanden, zur Zeit keine solche veränderte Auflösbarkeit in Weingeist anzeigt. Doch mufs ich hinzufügen, dafs die weingeistige Lösung dieser Portion Cinnameïn Lackmuspapier röthet.

Um zu ermitteln, ob das in Weingeist schwer lösliche amorphe Cinnameïn eine ähnliche Zusammensetzung wie dasjenige Cinnameïn habe, aus welchem es ausgezogen war, wurde das bei 120° C. getrocknete amorphe Cinnameïn mit chromsaurem Bleioxyd und etwas chlorsaurem Kali verbrannt.

0,233 Grm. amorphes Cinnameïn gab 0,684 Grm. Kohlensäure und 0,131 Grm. Wasser. Von dem vom amorphen Theile abfiltrirten Metacinnameïn wurden 0,254 Grm. verbrannt und dadurch 0,749 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser erhalten.

Hiernach enthielt das amorphe Cinnameïn 80,06 pC. C und 6,23 pC. H und das Metacinnameïn 80,42 pC. C und 6,29 pC. H, welches zur Genüge zeigt, dafs die Umbildung des Metacinnameïns nicht in einer Theilung von ungleich zusammengesetzten Bestandtheilen bestanden hat.

Vergleicht man die bemerkenswerthesten bekannten Eigenschaften des Styracins, Styracons und Styrons einerseits und das Cinnameïns und Peruvins andererseits, so ergeben sich meiner Ansicht nach so grofse Verschiedenheiten, dafs man der Hypothese Kopp's über die Identität des Styracins und des Cinnameïns nicht beipflichten kann.

Styracin kommt in flüssiger und krystallinischer Gestalt vor; Styracinkrystalle können, nachdem sie in Weingeist aufgelöst worden, wieder dargestellt werden. — Die Styracinkrystalle schmelzen bei 44° C.; das einmal krystallisirte Styracin schmilzt nicht in der Sommerwärme. —	Cinnameïn kommt in flüssiger, krystallinischer und in amorpher Gestalt vor. Einmal in Weingeist aufgelöstes Metacinnameïn hat man bis jetzt nicht zu abermaligem Krystallisiren bringen können. — Metacinnameïn schmilzt bei etwas über 20° und wird daher oft im Sommer

Styracin ist in kaltem Weingeist von 93° Tr. nur wenig löslich und aus einer in der Wärme gesättigten Lösung scheidet sich das Styracin entweder krystallinisch oder als eine Flüssigkeit beim Abkühlen der Lösung ab. — Das spec. Gewicht des flüssigen Styracins wurde bei 16½° C. = 1,085 gefunden.

Styron kommt als ein tropfbarer und als ein fester, krystallinischer Körper bei gewöhnlicher Wärme vor. Der Siedepunkt des Styrons ist bis jetzt noch nicht bestimmt. — Styracon, das wahrscheinlich entweder mit Styron isomer oder ein unreines Styron ist, kocht nach Kopp bei 250° C., nach Simon bei 220° C. und nach Scharling bei 230° C. — Geschmolzenes, über Platinschwarz getröpfeltes Styron giebt nach einigen Tagen Cinnamylwasserstoff. — Styracon verhält sich in gleicher Weise. Styron, welches über ein Jahr der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, gab keine erkennbare Menge Benzoësäure oder Zimmtsäure.

Die Zusammensetzung des Styracins ist

			die Formel
81,90	pC.	C	$C_{36}H_{16}O_4$
6,04	»	H	
12,06	»	O.	

flüssig. — Geschmolzenes Metacinnameïn krystallisirt nicht immer aufs neue, und nimmt zuweilen die Gestalt eines festen, durchsichtigen und amorphen Körpers an. — Das Cinnameïn ist in kaltem Weingeist leichter löslich; nur in amorpher Form ist zur Lösung desselben kochender Weingeist erforderlich und beim Abkühlen dieser Lösung scheidet es sich in fester amorpher Form aus. Das spec. Gewicht des flüssigen Cinnameïns wurde bei 14° C. = 1,098 und bei 25° C. = 1,0925 gefunden. — Das Peruvin ist bei gewöhnlicher Wärme ein tropfbarer Körper, doch giebt es, wie es scheint, auch ein festes Peruvin. — Peruvin kocht bei ungefähr 180° C. Peruvin zu Platinschwarz getröpfelt liefert zuweilen schon nach einigen Minuten Benzoylwasserstoff. — Peruvin durch den Einflufs der Luft umgewandelt gab eine ziemliche Menge Benzoësäure.

Die Zusammensetzung des Cinnameïns ist, wie es scheint,

			die Formel
80,67	pC.	C	$C_{32}H_{14}O_4$
5,88	»	H	
13,45	»	O.	

Nachdem ich nun die wichtigsten Eigenschaften des Cinnameïns unter denjenigen Formen angeführt habe, die ich bisher zu beobachten Gelegenheit fand, erlaube ich mir noch einmal auf die von mir angewandte Darstellungsart aufmerksam zu machen. Wie Kopp das von ihm untersuchte Cinnameïn dargestellt, ist mir unbekannt.

Ueber die durch die trockene Destillation des Harzes des Peru-Balsams gewonnenen Producte.

Die Erfahrung, dafs das Harz des Tolu-Balsams sowohl als des Peru-Balsams, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird, eine tiefe rothe Farbe annimmt, brachte seiner Zeit Fremy auf die Vermuthung, dafs diese Harze gleichartig seien, und es war hiernach anzunehmen, dafs eine trockene Destillation des Harzes des Peru-Balsams dieselben Producte, wie die Destillation der Harze des Tolu-Balsams liefern würde.

Bei meinen früheren Versuchen, Zimmtäther aus dem peruvianischen Balsam zu gewinnen, hatte ich eine tiefer eingreifende Zersetzung des Balsams oder der in demselben enthaltenen Stoffe möglichst zu vermeiden gesucht; jetzt unterwarf ich aber das Harz des Peru-Balsams einer trockenen Destillation, ganz auf dieselbe Weise wie ich es früher mit den Harzen des Tolu-Balsams gethan. Das Harz wurde mit Bimsstein vermischt in eine Retorte gebracht, die langsam zum schwachen Glühen erhitzt wurde. Das Product enthielt Benzoësäure, eine wässerige und eine ölige Flüssigkeit. Nachdem sich die letztere vom Wasser abgeschieden hatte, wurde sie einer gebrochenen Destillation dergestalt unterworfen, dafs man für sich dasjenige flüchtige Oel aufsammelte, das spec. leichter als Wasser war, und dessen Siedepunkt 175° C. nicht überstieg. Darauf wurde die Wärme erhöht, bis der Siedepunkt der in der Retorte enthaltenen Flüssigkeit auf 250° C. gestiegen war. Als dieses letztere Destillat, das verhältnifsmäfsig nur den geringsten Theil vom rohen Destillat des Peru-Harzes bildete, mit einer concentrirten Lösung von Kali gekocht wurde, ward eine wässerige Flüssigkeit erhalten, worin sich Holzgeist fand, was durch eine daraus hervorgehende, angemessene Darstellung von Krystallen von oxalsaurem Methyloxyd nachgewiesen ward.

Da es mir bei dieser Gelegenheit zunächst darum zu thun war, zu der Ueberzeugung zu gelangen, dafs auch durch die trockene Destillation des Harzes des Peru-Balsams eine Methylverbindung entstehe, so wandte ich zu letztgenanntem Versuch das ganze Quantum der Flüssigkeit an, dessen spec. Gewicht gröfser als das des Wassers war, und die wahrscheinlich eine Mischung von benzoësaurem Methyloxyd mit mehr oder weniger Phenyl gewesen ist.

Hierauf suchte ich die Zusammensetzung des spec. leichteren Oeles zu bestimmen, indem ich vermuthete, dasselbe müsse aus Deville's Benzoën und einer beliebigen Quantität Cinnamol bestehen. Die Flüssigkeit wurde daher wiederholt mit concentrirter Kalilauge destillirt, dann einige Tage mit trockenem Kalihydrat sich selbst überlassen und hierauf von neuem so destillirt, dafs die Wärme in der Retorte nicht 150° C. überstieg. Das in dem hierdurch erhaltenen Destillat befindliche Wasser ward mittelst Chlorcalcium entfernt, der so getrockneten Flüssigkeit einiges Kalium zugesetzt. Dadurch trat eine schwache Entwickelung von Wasserstoff ein und nach einiger Zeit bildete sich ein gallertartiger Niederschlag, von dem man die obenerwähnte Flüssigkeit in eine Retorte abgofs. Einer Destillation unterworfen fing die Flüssigkeit schon bei 100° C. zu kochen an; allmälig stieg der Siedepunkt und der Rest in der Retorte wurde dickflüssig und zähe. Bei 140° C. war alles Flüchtige überdestillirt und die in der Retorte befindliche glasähnliche Masse hatte alle, dem Metastyrol beigelegte Eigenschaften. Sie war in Weingeist, Aether und Kalilauge unlöslich, liefs sich zwischen den Fingern in unzählige, glasähnliche Faden ausziehen, war in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und gab bei starker Erhitzung wiederum eine Flüssigkeit, ähnlich Styrol oder Cinnamol.

Zur Umwandlung einiger Loth flüssigen Cinnamols in festes bei einer Temperatur von 108 bis 140° waren 12 Stunden nöthig, und während dessen destillirte ungefähr ⅓ der ursprünglich angewandten Flüssigkeit über.

Wie ich den Siedepunkt des Cinnamols um einige Grade niedriger fand, als der von Blyth und Hofmann für das Styrol angegebene, nämlich 145,75° C., so fand ich das spec. Gewicht des Cinnamols bei 16° C. = 0,876, während das von mir aus flüssigem Storax dargestellte Styrol bei 16° C. ein spec. Gewicht von 0,896 hatte. — Blyth und Hofmann bestimmten das spec. Gewicht des Styrols zu 0,924, und E. Kopp giebt es zu 0,928 bei 13° C. an.

Im festen Zustande hatte das Cinnamol oder wohl richtiger das Metacinnamol ein spec. Gewicht von 1,054 bei 13° C.; hierbei mufs man jedoch nicht vergessen, dafs das feste Cinnamol anfangs auf der Wasserfläche schwimmen bleibt und erst bei Befeuchten mit Weingeist untersinkt. Das obige spec. Gewicht wurde übrigens sowohl durch einmaliges Wägen des Metacinnamols in Wasser bestimmt, als dadurch, dafs man es in ein Gemenge von Wasser und Schwefelsäure that, dessen spec. Gew. 1,054 betrug. In diesem schwamm es umher, ohne zu steigen noch zu sinken.

Das Cinnamol und das Metacinnamol haben dieselbe Zusammensetzung, nämlich 91,93 pC. C und 8,07 pC. H, also die nämliche wie das Styrol und Metastyrol.

Hiernach scheint es unzweifelhaft, dafs ich durch die trockene Destillation des im Peru-Balsam enthaltenen Harzes Styrol erhalten habe. Da indessen das aus Storax dargestellte Styrol einen Siedepunkt hatte, der abwich vom Siedepunkt des aus dem Harze des Peru-Balsams gewonnenen Cinnamols, und da dieses letztere auch weniger leicht Sauerstoff aufnimmt, als das Styrol, wie ich sogleich näher beleuchten werde, so wurde eine Vergleichung der lichtbrechen-

den Fähigkeiten dieser Körper vorgenommen; aufserdem schien es mir interessant zu wissen, welche Wirkung der Uebergang zu Metacinnamol auf die lichtbrechende Kraft übe.

Die vom Herrn Professor Holten und mir hierüber angestellten Versuche gaben folgende Resultate :

	Aeufserstes Roth	Gelb	Zwischen Grün u. Blau	Zwischen Blau u. Violet
Styrol	1,507	1,5098	1,5208	1,5273
Cinnamol	1,5025	1,5099	1,5208	1,5300
Cinnamol, so weit umgebildet, dafs es dickem Terpentin ähnelte	1,459	1,464	1,473	1,4800.

Hieraus ergiebt sich :

1) dafs Styrol, erhalten durch eine Destillation des flüssigen Storax mit Wasser und Cinnamol, und erhalten durch trockene Destillation des im Peru-Balsam enthaltenen Harzes, das Licht in gleicher Weise bricht;

2) dafs, während das spec. Gewicht des Cinnamols in festem Zustande gröfser als in flüssigem ist, die lichtbrechende Fähigkeit des festen geringer ist als die des flüssigen.

Bei tropfenweiser Beimischung von Brom zu Cinnamol, das in kaltem Wasser stand, um einer zu grofsen Wärmeerzeugung entgegenzuwirken, färbte sich das Cinnamol hellroth und gestand kurz darauf zu einem Haufen weifser Krystalle, dem Bromstyrol ähnlich.

Dem Obigen zufolge *scheinen* die hier mit dem Namen Cinnamol und Metacinnamol bezeichneten Stoffe vollkommen identisch mit Styrol und Metastyrol. Diefs ist jedoch keineswegs der Fall, wie sich aus dem nachfolgenden Versuche ergeben wird.

Um zu prüfen, inwiefern die Angabe Hofmann's und Blyth's, dafs Styrol keinen Sauerstoff aufnehme, sich auch dann bewähre, wenn man während längerer Zeit das Styrol der Einwirkung der Atmosphäre überläfst, wurden in ein

Zimmer zwei gleichförmige Flaschen neben einander hingestellt, jede mit einem Pfropf versehen, worin ein kleines spitz zulaufendes Glasrohr angebracht war. Die eine Flasche, an Gewicht 9,4765 Grm., enthielt 0,8495 Grm. Cinnamol, die andere, an Gewicht 9,77925, enthielt 0,61675 Grm. Styrol. — Die Flaschen wurden anfangs auf ein an der Wand angebrachtes Brett dem Ofen nahe gestellt, später gegen den Frühling hin ans Fenster gerückt, dem Einflufs des Sonnenlichts ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wurden die Flaschen gewogen und hierbei ergaben sich folgende Gewichtsveränderungen :

	Cinnamol	Styrol		Cinnamol	Styrol
Am 25. Jan. 1855	9,4765	9,77925	Am 14. Mai 1855	9,362	9,837
„ 27. „ „	9,472	9,778	„ 17. „ „	9,367	9,840
„ 29. „ „	9,466	9,7775	„ 20. „ „	9,367	9,843
„ 1. Febr. „	9,461	9,776	„ 25. „ „	9,360	9,846
„ 4. „ „	9,4555	9,774	„ 30. „ „	9,359	9,849
„ 8. „ „	9,444	9,7735	„ 2. Juni „	9,340	9,851
„ 16. „ „	9,424	9,769	„ 5. „ „	9,330	9,8515
„ 28. März „	9,342	9,754	„ 20. „ „	9,290	9,853
„ 16. April „	9,3405	9,778	„ 1. Juli „	9,260	9,854
„ 28. „ „	9,3415	9,806	„ 21. Aug. „	9,185	9,856
„ 4. Mai „	9,351	9,820	„ 31. „ „	9,176	9,856
„ 6. „ „	9,352	9,823	„ 2. Sept. „	9,176	9,856
„ 9. „ „	9,354	9,8285			

Vom 28. März, wo der in der Flasche zurückgebliebene Rest 0,5915 Grm. wog, bis zum 21. August nahm das Gewicht um 0,162 Grm. oder ungefähr um 17,2 pC. zu. Das Cinnamol, dessen Gewicht allmälig abnahm, bis zum 16. April, wo der Inhalt der Flasche 0,7135 Grm. wog, nahm an Gewicht vom 16. April bis zum 20. Mai nur um 0,0275 Grm. zu, was noch nicht 4 pC. ausmacht. Nach dem 20. Mai nahm das Gewicht des Cinnamols ab, wahrscheinlich in Folge der gröfseren Erhitzung, die es am Schlusse des Monats Mai und den Sommer über erlitt. — Am 3. September, nachdem schon seit mehreren Tagen der Inhalt der Flaschen keine sonder-

liche Zu- oder Abnahme am Gewicht erlitten, ward der erwähnte Inhalt näher untersucht.

In der Cinnamol enthaltenden Flasche waren schon am 26. Mai Krystalle zu erkennen, welche sich von der Zeit ab bei Nacht fortwährend vermehrten, aber am Tage schmolzen; vom 7. Juni an fand man am Morgen die Seiten der Flasche mit langen, haarförmigen Krystallen besetzt, die vom Grunde der Flasche fast bis an den Hals derselben hinaufreichten.

Bei Zugiefsen von etwas Ammoniakflüssigkeit lösten sich diese Krystalle auf und schieden eine gelbe ölige Flüssigkeit ab, die in kaltem Weingeist von 93° Tr. leicht löslich war. Es wurde sonach keine Spur von Metacinnamol gefunden. Durch Eindampfen gab die ammoniakalische Flüssigkeit ein mit Harz gemischtes krystallinisches Salz; durch Wiederauflösung in Wasser wurde das Salz reiner erhalten; bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der Auflösung des obengenannten Ammoniaksalzes wurde eine geringe Menge eines Niederschlags erhalten, der ausgewaschen und im Dunkeln getrocknet sich im Laufe von 24 Stunden schwärzte; ebenfalls schied sich in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ein schwarzbraunes Pulver ab.

Das getrocknete Silbersalz hinterliefs, als es geglüht wurde, 48,21 pC. = 51,8 pC. Silberoxyd. Da diese Bestimmung mit der ganzen, jedoch nur sehr geringen Menge des Silbersalzes, die ich erhalten, vorgenommen wurde, habe ich bisher nichts Näheres über die Zusammensetzung dieser Säure ermitteln können. Die ziemlich leichte Löslichkeit des Silbersalzes in kaltem Wasser, in Verbindung mit der Schnelligkeit, womit es eine dunkele Farbe annahm, dann auch die haarförmigen Krystalle der Säure — diefs alles deutet nicht auf Benzoësäure hin.

Durch langsames Verdampfen der weingeistigen Flüssigkeit wurden wiederum einige gelbe Tropfen einer weichen,

harzähnlichen Masse erhalten, die bei mehrmonatlichem Stehenlassen eine festere krystallinische Form annahm.

Der Inhalt der Flasche, worin Styrol gewesen, verhielt sich ganz abweichend von dem umgebildeten Cinnamol. Das Styrol war in eine weiche, unkrystallinische Masse verwandelt, die bei Eintauchen der dieselbe enthaltenden Flasche in kochendes Wasser schmolz. Bei Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit löste sich nur wenig von der Masse auf und bei Abdampfen dieser Lösung im Wasserbad schieden sich braune, harzähnliche Häute ab; die wässerige, neutrale Lösung gab einen Niederschlag mit neutralem Eisenchlorid, der eine braungelbe Farbe hatte, heller als Eisenoxyd, aber dunkler als benzoësaures oder zimmtsaures Eisenoxyd. Eine wässerige Auflösung des salpetersauren Silberoxyds gab fast keinen Niederschlag und der erhaltene löste sich bei Zusatz von mehr Wasser auf.

Dadurch, dafs man die Säure an Natron band, das Natronsalz zur Trockne eindampfte, mit Weingeist auszog und eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zusetzte, entstand ein reichlicher Niederschlag, der mit Weingeist ausgewaschen und in einen dunkelen Schrank gestellt schon am folgenden Morgen eine dunkele Farbe angenommen hatte. 0,24 Grm. dieses Salzes hinterliefsen bei dem Glühen 0,119 Grm. metallisches Silber. Das Salz hatte also 53,33 pC. Silberoxyd enthalten. Durch Verbrennen von 0,2915 Grm. dieses Silbersalzes mit chromsaurem Bleioxyd wurden 0,360 Grm. Kohlensäure und 0,061 Grm. Wasser erhalten.

In 100 Theilen des Salzes wurden also gefunden :

33,68	pC.	C
2,33	„	H
11,21	„	O
53,33	„	AgO.

Die hiernach berechnete Formel schien also zunächst $C_{12}H_5O_3 + AgO$ zu sein, welche verlangt:

33,16	pC.	C
2,30	„	H
11,05	„	O
53,49	„	AgO.

Der in Ammoniakflüssigkeit unaufgelöste Theil, welcher sich in derjenigen Flasche befand, worin Styrol gewesen, war in Aether löslich; aber hieraus schied sich durch Weingeist eine ziemliche Menge einer weiſsen Masse ab, die sich gleich Metastyrol verhielt.

Indem man Weingeist und Aether von der vom Metastyrol filtrirten Flüssigkeit abdampfen lieſs, erhielt man einen weichen gelben Balsam oder ein weiches Harz von einem eigenthümlichen, recht angenehmen Geruch. Da dieses Harz über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht noch nach Verlauf mehrerer Monate an Gewicht zu verlieren fortfuhr, so habe ich keine Elementaranalyse dieses Körpers vorgenommen, welcher wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Stoffe ist und wovon die ganze Menge zu gering ist, als daſs man weitere Versuche, die näheren Bestandtheile auszuscheiden, anstellen konnte.

Das Metastyrol ward dagegen mit chromsaurem Bleioxyd und etwas chlorsaurem Kali verbrannt. 0,224 Grm. Metastyrol gaben 0,753 Grm. Kohlensäure und 0,16 Grm. Wasser. Diese Zahlen entsprechen 91,68 pC. C und 7,9 pC. H. — Während also Styrol sowohl durch eine angemessene Erhitzung, als durch Einfluſs des Sonnenscheins in Metastyrol verwandelt wird, die Luft sei ausgeschlossen oder nicht, so scheint sich das Cinnamol nur durch Anwendung einer höheren Wärme in Metacinnamol zu verwandeln; dagegen bewirkt der Sonnenschein in Verbindung mit dem Sauerstoff der Atmosphäre eher eine Verwandlung des Cinnamols in

eine krystallinische Säure, die vermuthlich auch, aber in geringerer Menge, durch Styrol gebildet wird.

Dafs Blyth und Hofmann*) keine Absorption von Sauerstoff am Styrol wahrgenommen haben, rührt vielleicht davon her, dafs sie vollkommen trockenen Sauerstoff angewandt haben, während das bei obigem Versuche angewandte Styrol dem in der feuchten Atmosphäre befindlichen Sauerstoffe ausgesetzt war.

Untersuchungen über das Wismuth und seine Verbindungen;

nach *R. Schneider.*

Schneider ist bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Wismuth**) zu folgenden Resultaten gekommen.

Selenwismuth entsteht nach Berzelius' Angabe bei dem Erwärmen von Wismuth und Selen unter schwacher Feuererscheinung, und bildet eine silberweifse Masse mit krystallinischem Bruch. Schneider***) fand, dafs auf diese Art die Verbindung $BiSe_2$ nur schwierig rein erhalten wird, da die Schmelztemperatur des Selenwismuths so hoch liegt, dafs sich dabei leicht etwas Selen verflüchtigt. Die rückständige Masse sieht, ungeachtet sie überschüssiges Wismuth enthält, homogen aus, wahrscheinlich defshalb, weil das Selenwismuth

*) Diese Annalen LIII, 312.

**) Ueber die früheren Untersuchungen vgl. diese Annalen LXXX, 205; LXXXVIII, 260; XCII, 273.

***) Pogg. Ann. XCIV, 628.

wie das Schwefelwismuth bei höherer Temperatur metallisches Wismuth aufzulösen vermag, das beim Erstarren durch die ganze Masse hindurch gleichförmig vertheilt bleibt. — Das reine Selenwismuth $BiSe_3$ erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Wismuth mit 3 Aeq. Selen und nochmaliges Umschmelzen unter erneuertem Zusatze von Selen bei möglichst abgehaltener Luft; es ergab 63,71 pC. Wismuth, während die Formel 63,63 pC. verlangt. Es zeigt auf frischen Bruchflächen lichtstahlgraue Farbe, lebhaften Metallglanz und deutliches krystallinisch-blätteriges Gefüge, hat etwa die Härte des Bleiglanzes, das spec. Gew. 6,82 und läfst sich leicht pulvern. Concentrirte Salzsäure greift es selbst beim Kochen kaum bemerkbar an; durch Salpetersäure und Königswasser wird es leicht und vollständig zersetzt. — Ein dem schwefelbasischen Chlorwismuth *) entsprechendes *selenbasisches Chlorwismuth* erhält man durch Eintragen von gepulvertem Selenwismuth in schmelzendes Ammonium-Wismuthchlorid, Erhitzen der sich rothbraun färbenden Masse, bis diese in ein gleichmäfsiges Sieden gekommen und kein unverändertes Selenwismuth mehr wahrzunehmen ist, Erkaltenlassen der Masse, wobei sich zahlreiche kleine Krystalle ausscheiden, und Behandeln der erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure, die das überschüssige Chlorwismuth auflöst und das selenbasische Chlorwismuth ungelöst läfst. Letztere Verbindung ist $BiCl_3$, 2 $BiSe_3$; sie ergab 64,25 pC. Wismuth (berechnet 64,35), und zersetzte sich beim Erhitzen in einem Kohlensäurestrom zu 32,04 pC. sich verflüchtigendem Chlorwismuth und 67,96 rückständigem Selenwismuth (nach der Formel berechnen sich 32,58 und 67,42). Es bildet kleine dunkelstahlgraue, lebhaft metallglänzende Krystallnadeln, welche ein schwarzbraunes Pulver geben. Es wird weder durch kaltes noch durch heifses

*) Vgl. diese Annalen XCII, 275.

Wasser verändert, durch concentrirte Salzsäure selbst beim Kochen nicht bemerkbar angegriffen (wodurch es sich vom schwefelbasischen Chlorwismuth wesentlich unterscheidet), aber durch concentrirte kochende Salpetersäure leicht und vollständig zersetzt. Kochende Kalilösung zersetzt es unter Entziehung des Chlors; ähnlich, doch weit langsamer, wirkt eine kochende Lösung von kohlensaurem Kali.

Bezüglich des *Wismuthchlorürs* fand Schneider Folgendes *). Wird trockenes Ammonium-Wismuthchlorid ($2NH_4Cl, BiCl_3$) in einem Wasserstoffstrome bis auf etwa 300° erhitzt, so färbt es sich, während salzsaure Dämpfe entweichen und Chlorammonium (nebst etwas unverändertem Wismuthchlorid) sublimirt, intensiv purpurroth, sintert dann allmälig zusammen und schmilzt endlich zu einer fast schwarzen ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer dunkelbraunen, stark hygroscopischen, bisweilen krystallinischen Masse erstarrt. Letztere giebt mit Wasser übergossen milchige Trübung durch Abscheidung von basischem Wismuthchlorid; auf Zusatz von Kali wird sie unter Ammoniakentwickelung grau; durch verdünnte Mineralsäuren wird sie in der Art zersetzt, dafs Wismuthchlorid (und Chlorammonium) sich auflöst und metallisches Wismuth als schwarzes Pulver sich abscheidet. Hiernach enthält die Masse eine niedrigere Chlorstufe des Wismuths, als das Wismuthchlorid $BiCl_3$ ist, und auch analytische Versuche bestätigten, dafs das nach lange fortgesetzter Einwirkung des Wasserstoffgases erhaltene Product als eine Verbindung von Chlorammonium und Wismuthchlorür $BiCl_2$ betrachtet werden kann, die indessen stets noch etwas Wismuthchlorid enthält. Es gelang nicht, das Ammonium-Wismuthchlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome unter Ver-

*) Pogg. Ann. XCVI, 130.

jagung des ganzen Gehalts an Chlorammonium direct in Wismuthchlorür überzuführen.

Das Wismuthchlorür läfst sich für sich darstellen, indem man ein inniges Gemenge von 1 Th. gepulvertem Wismuth und 2 Th. Quecksilberchlorür in Glasröhren eingeschmolzen 3 bis 4 Stunden lang auf 230 bis 250° erhitzt; es scheidet sich metallisches Quecksilber aus, das sich in dem unteren Theile der Röhre ansammelt, und darüber befindet sich als schwarze geflossene Masse das Wismuthchlorür. Letzteres kann durch mehrmaliges Umschmelzen in zugeschmolzenen Röhren und längeres Erhitzen auf 230 bis 250° von eingeschlossenen Quecksilberkügelchen, die sich dann allmälig abscheiden, gröfstentheils befreit werden, läfst sich indefs doch nur schwierig ganz frei von beigemischtem metallischem Wismuth und Quecksilber erhalten. Die Analysen des so dargestellten Präparats ergaben 73 bis 77 pC. Wismuth und 21,3 bis 27,0 pC. Chlor; einzelne Präparate ergaben die folgende, der Formel $BiCl_2$ nahe entsprechende Zusammensetzung :

	Gefunden			Berechnet
Wismuth	74,93	74,38	74,54	74,28
Chlor	23,74	24,70	—	25,72
	98,67	99,08		100,00.

Das Wismuthchlorür ist eine schwarze geflossene Masse von mattem Glanz und unebenem erdigem Bruch, ohne deutliche Zeichen von Krystallisation. Es ist stark hygroscopisch und wird durch Wasser unter Abscheidung von basischem Wismuthchlorid zersetzt. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen es zu Wismuthchlorid, das sich auflöst, und Wismuth, das sich als schwarzes Pulver abscheidet. Auf Zusatz von Aetzkali färbt es sich schwarzgrau unter Ausscheidung von Wismuthoxydul, das sich rasch höher oxydirt und zu gelbem Oxyd wird. Beim Erhitzen an der Luft wird es (anscheinend

schon bei 300°) zu Wismuthchlorid und metallischem Wismuth. In geringer Menge zu Wismuthchlorid oder Doppelsalzen desselben gesetzt, bewirkt es bei dem Schmelzen dunkelviolette Färbung; bei einem gröfseren Gehalt an Chlorür wird das Chlorid ganz schwarz gefärbt.

Schneider hat ferner gezeigt *), dafs das Herausdringen von Wismuthkugeln aus erstarrendem Wismuth — das man als einen Beweis der Ausdehnung des Wismuths beim Festwerden betrachtete — nur bei unreinem Wismuth eintritt, und dafs die hervordringenden Metallkugeln fast reines Wismuth (über 99,5 pC. dieses Metalls enthaltend) sind, wenn auch das zum Versuch angewendete Metall eine bedeutende Menge fremdartiger Stoffe (Schwefel, Arsen, Eisen, Nickel, Kupfer, Silber) enthält. Nach Schneider erklärt sich diese Erscheinung daraus, dafs die Verbindungen des Wismuths, namentlich das Schwefelwismuth, unter Ausdehnung erstarren, während das reinere Wismuth noch flüssig ist und herausgedrängt wird; er glaubt, dafs sich auf dieses Verhalten des Wismuths eine, wenn auch nur vorläufige, Reinigung des rohen Wismuths gründen lasse. Die Menge der bei einmaligem Schmelzen und Erstarren hervordringenden Wismuthkugeln betrug 2,5 bis 3 pC. von dem Gewicht des angewendeten unreinen Metalls.

*) Pogg. Ann. XCVI, 494.

Ueber die Insolinsäure;

von *A. W. Hofmann.*

Bei einem Versuche, rohe Cuminsäure durch Kochen mit einer Mischung von doppeltchromsaurem Kalium und Schwefelsäure zu reinigen, zeigte es sich, dafs die Cuminsäure unter diesen Bedingungen allmälig in eine andere Säure übergeht, die ich bis auf Weiteres *Insolinsäure* nennen will. Kocht man 1 Th. Cuminsäure mit 8 Th. concentrirter Schwefelsäure und 12 Th. Wasser, indem man Sorge trägt, das Verflüchtigte (Cuminsäure und Wasser) durch eine aufgesetzte lange Glasröhre verdichtet in den Kolben zurückzuführen, so ist die Umwandlung in beiläufig 12 Stunden vollendet. Die Cuminsäurekrystalle, welche sich im Anfange der Operation in dem oberen Theile des Kolbens und in der Röhre ansetzten, sind verschwunden und nach dem Erkalten schwimmt ein weifses mehliges Pulver (Insolinsäure) auf der grünen Flüssigkeit, die überdiefs eine grüne halbgeschmolzene Masse (insolinsaures Chrom) suspendirt enthält. Man filtrirt nunmehr, wascht das unlösliche Gemenge zur Entfernung gelösten Chromsalzes mit Wasser und kocht den Rückstand mit Ammoniak, wobei sich unlösliches Chromoxyd ausscheidet und die Insolinsäure in Lösung übergeht. Die ammoniakalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt liefert ein weifses Pulver, welches nach mehrfachem Auskochen mit Wasser, oder nach Behandlung mit siedendem Alkohol (zur Entfernung noch etwa anhängender Cuminsäure) die reine Insolinsäure darstellt.

Dieser Körper ist ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver, dem Anschein nach ohne krystallinische Structur. Unter dem Mikroscop zeigt es sich aus äufserst kleinen Kryställchen zusammengesetzt. Die Insolinsäure löst sich kaum

in Wasser, fast nicht in Alkohol; in Aether ist sie unlöslich. Aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung, die eine entschieden saure Reaction besitzt, setzt sie sich beim Erkalten als ein undeutlich krystallinisches Pulver ab. Die Insolinsäure löst sich leicht in den fixen Alkalien und in Ammoniak, die sie vollkommen sättigt. Beim Sieden mit den kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure aus. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure; die Lösung kann zum Sieden erhitzt werden, ohne sich zu schwärzen; Zusatz von Wasser fällt die Säure unverändert. Anhaltendes Sieden mit der stärksten Salpetersäure ist ohne alle Einwirkung. Die neue Säure schmilzt erst bei einer sehr hohen Temperatur. Schmelzpunkt und Siedepunkt fallen beinahe zusammen. Bei der Destillation sublimirt ein Theil der Säure unverändert, ein anderer zerlegt sich unter Bildung von Benzoësäure und Benzol, während sich gleichzeitig Kohlensäure entwickelt und ein Rückstand von Kohle in der Retorte bleibt.

Die Verbrennung der Insolinsäure hat folgende Zahlen geliefert :

I.	0,233 Säure;	0,511 Kohlensäure;	0,087 Wasser.
II.	0,3325 „	0,724 „	0,130 „
III.	0,3005 „	0,6605 „	0,120 „

Diesen Zahlen entspricht die Formel :

$C_9H_4O_4$ oder $C_{18}H_8O_8$.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	Mittel
C_{18}	108	60,00	59,82	59,37	59,92	59,70
H_8	8	4,44	4,14	4,34	4,43	4,30
O_8	64	35,56	—	—	—	—
	180	100,00.				

Die neue Säure entsteht also aus der Cuminsäure durch partielle Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs unter gleichzeitiger Sauerstoffaufnahme.

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_4}_{\text{Cuminsäure.}} + 12\,O = 2\,CO_2 + 4\,HO + \underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Insolinsäure.}}$$

Die Kohlensäureentwickelung liefs sich leicht durch den Versuch nachweisen.

Die Formel $C_{18}H_8O_8$ wurde durch die Analyse verschiedener Salze weiter begründet.

Silbersalz. — Es fällt als weifser, amorpher, käsiger Niederschlag beim Vermischen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat und bedarf langen und sorgfältigen Auswaschens bei möglichst ausgeschlossenem Licht.

Die Analyse lieferte folgende Resultate :

I. 0,335 Silbersalz; 0,3348 Kohlensäure; 0,0455 Wasser; 0,1835 Silber.

II.	0,3455 Silbersalz;	0,1891	Silber.
III.	0,4157 „	0,2274	„
IV.	0,3233 „	0,1778	„
V.	0,8030 „	0,4380	„
VI.	0,9710 „	0,7027	Chlorsilber.
VII.	0,1910 „	0,1380	„

Diese Bestimmungen führen zu der Formel :

$$C_{18}(H_6Ag_2)O_8.$$

	Theorie		Versuch							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
C_{18}	108	27,41	27,25	—	—	—	—	—	—	27,25
H_6	6	1,52	1,507	—	—	—	—	—	—	1,507
Ag_2	216	54,82	54,77	54,73	54,70	54,99	54,54	54,46	54,34	54,64
O_8	64	16,25	—	—	—	—	—	—	—	—
	390	100,00.								

Die Silberbestimmung VII. bezieht sich auf ein Salz, für welches die Säure acht Tage lang mit der Oxydationsmischung im Sieden erhalten worden war; ein Beweis, dafs sich die Insolinsäure auf diese Weise nicht weiter verändert. Bei derselben Bestimmung wurde auch die durch Salpetersäure abgeschiedene Säure gesammelt und gewogen; 0,191 Salz

lieferten 0,0865 = 45,28 pC. Säure, während 46,15 hätten erhalten werden sollen.

Kupfersalz. — Hellblauer Niederschlag, welcher beim Vermischen einer neutralen Lösung von Insolinsäure mit schwefelsaurem Kupfer gefällt wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,7805 Kupfersalz ; 0,3185 Kupferoxyd,

II. 0,7085 „ 0,2885 „

wonach der Niederschlag eine basische Verbindung, wahrscheinlich

$$C_{18}(H_6Cu_2)O_8,\ HO,\ CuO.$$

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
Kupfer	32,78	32,58	32,55.

Baryumsalz. — Verdünnte Lösungen von insolinsaurem Ammonium werden durch Baryumsalze nicht gefällt. Beim Vermischen concentrirter Lösungen entsteht ein weifser, mehr oder weniger krystallinischer Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann.

Für die Analyse wurde das Salz zwischen 120 und 130° getrocknet. Das Baryum wurde als Carbonat und einmal als Sulphat bestimmt.

I. 0,4290 Baryumsalz ; 0,2700 Baryumcarbonat.

II. 0,2760 „ 0,1728 „

III. 0,4045 „ 0,2545 „

IV. 0,5210 „ 0,3280 „

V. 0,6920 „ 0,5115 Baryumsulphat.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$C_{18}(H_6Ba_2)O_8.$$

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
C_{18}	108	34,28	—	—	—	—	—	—
H_6	6	1,90	—	—	—	—	—	—
Ba_2	137	43,49	43,79	43,51	43,73	43,78	43,45	43,65
O_8	64	20,33	—	—	—	—	—	—
	315	100,00.						

In einer weiteren (VI.) Bestimmung wurden 0,356 Baryumsalz mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die abgeschiedene Insolinsäure gesammelt. Die Menge betrug 0,202 Grm. = 56,74 pC., während 57,14 pC. Säure hätten erhalten werden sollen.

Calciumsalz. — Es wird wie das Baryumsalz erhalten, dem es auch in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Bei 100° getrocknet enthält es

$$C_{18}(H_6Ca_2)O_8 + 6\text{ aq.}$$

I.	0,504 Calciumsalz;	0,1870	Calciumcarbonat
II.	0,436 „	0,1645	„
III.	1,005 „	0,2000	Wasser.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	Mittel
C_{18}	108	39,70	—	—	—	—
H_6	6	2,20	—	—	—	—
Ca_2	40	14,70	14,84	15,08	—	14,96
O_8	64	23,60	—	—	—	—
6HO	54	19,80	—	—	19,9	19,90
	272	100,00.				

Das Wasser entweicht zwischen 120° und 130°. Bei dieser Temperatur getrocknet hat das Salz die Zusammensetzung :

$$C_{18}(H_6Ca_2)O_8,$$

wie folgende Bestimmung zeigt :

0,800 Salz gaben 0,3735 kohlensaures Calcium.

	Theorie		Versuch
C_{18}	108	49,54	—
H_6	6	2,75	—
Ca_2	40	18,35	18,67
O_8	64	29,36	—
	218	100,00.	

Kaliumsalze. — Es giebt deren zwei, ein neutrales und ein saures.

a. Neutrales Kaliumsalz. — Es fällt beim Vermischen einer gesättigten Lösung von Insolinsäure in wässerigem Kali mit starkem Weingeist als krystallinisches Pulver, welches nach dem Trocknen seideglänzend wird. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,528 Kaliumsalz gaben 1,002 Kaliumplatinchlorid.
II. 0,3176 „ „ 0,22 Säure.
III. 0,528 „ „ 0,366 „

Der Formel

$$C_{18}(H_6K_2)O_8$$

entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch I.
C_{18}	108	42,19	—
H_6	6	2,34	—
K_2	78	30,46	30,36
O_8	64	25,01	—
	256	100,00.	

Dem neutralen Kaliumsalze entsprechende Säureprocente :

Theorie	Versuch I.	Versuch II.
70,31	69,27	69,30.

b. Saures Kaliumsalz. — Es bildet sich beim Kochen des neutralen mit einem Ueberschufs von freier Säure. Aus der heifs filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystallschüppchen des sauren Salzes aus. Es enthält

$$C_{18}(H_7K)O_8.$$

Es wurde nur eine Säurebestimmung gemacht.

0,4025 saures Salz gaben 0,3305 Säure.

Dem sauren Kaliumsalze entsprechende Säureprocente :

Theorie	Versuch
82,56	82,11.

Kalium-Natriumsalz. — Ich habe eine additionelle Stütze für die zweibasische Natur der Insolinsäure in der Bildung

einer Verbindung gesucht, welche die beiden Alkalimetalle enthielte. Sättigt man die Lösung des sauren Kaliumsalzes mit kohlensaurem Natrium und fällt alsdann mit Alkohol, so schlägt sich ein Salz nieder, dessen Analyse in der That zu der Formel :

$$C_{18}(H_6KNa)O_8$$

führt.

0,1955 Kalium-Natriumsalz gaben 0,1985 Kalium-Platinchlorid.

	Theorie		Versuch
C_{18}	108	45,00	—
H_6	6	25,00	—
K	39	16,25	16,16
Na	23	9,58	—
O_8	64	4,17	—
	240	100,00.	

Bei der eben angeführten Kaliumbestimmung wurde auch die durch Chlorwasserstoffsäure abgeschiedene Insolinsäure gesammelt. 0,1955 Salz lieferten 0,1456 Säure.

Dem Kalium-Natriumsalze entsprechende Säureprocente :

Theorie	Versuch
75,0	74,47.

Die vorstehende Verbindung läfst sich leider nicht durch Krystallisation erhalten; sie könnte daher möglicherweise nur ein Gemenge gleicher Aequivalente des neutralen Kaliumsalzes und der neutralen Natriumverbindung sein; ihre Analyse darf daher nur geringe Beweiskraft beanspruchen.

Unter diesen Umständen wäre das Studium der Insolinsäureäther von ganz besonderem Interesse gewesen. Die Bildung dieser Körper gelingt aber, in Folge der Unlöslichkeit der Säure, nur mit grofsen Schwierigkeiten. Sie wurden sowohl durch die Einwirkung des Jodäthyls auf das Silbersalz in zugeschmolzenen Röhren, als auch durch Behandlung

der in Alkohol suspendirten Säure mit Chlorwasserstoffsäure erhalten, allein nicht in hinreichender Menge, um ein sorgfältiges Studium zu gestatten. Ich kann nur anführen, dafs zwei Aetherverbindungen existiren, von denen die eine saure Eigenschaften besitzt, während die andere neutral ist. Beide lassen sich durch Kali trennen und enthalten wahrscheinlich

$$C_{18}[H_7(C_4H_5)]O_8$$
$$C_{18}[H_6(C_4H_5)_2]O_8 ;$$

ich habe indessen für diese Annahme keine analytischen Belege.

In der folgenden Tabelle sind die analysirten Verbindungen der Insolinsäure nochmals zusammengestellt :

Säure	$C_{18}\ H_8\ O_8$
Silbersalz	$C_{18}(H_6Ag_2)O_8$
Kupfersalz	$C_{18}(H_6Cu_2)\ O_8 + HO,\ CuO$ (?)
Baryumsalz	$C_{18}(H_6Ba_2)\ O_8$
Calciumsalz bei 100°	$C_{18}(H_6Ca_2)\ O_8 + 6\ HO$
„ „ 130°	$C_{18}(H_6Ca_2)\ O_8$
Kaliumsalz, neutrales	$C_{18}(H_6K_2)\ O_8$
„ saures . .	$C_{18}(H_7K)\ O_8$
Kalium - Natriumsalz	$C_{18}(H_6KNa)O_8$.

Es blieb nun noch übrig, das Verhalten der Insolinsäure und ihrer Verbindungen in der Wärme zu erforschen. Beim raschen Erhitzen dieser Substanzen entwickelt sich ein auffallender aromatischer Geruch, der an die Benzoëkörper erinnert. In der That findet man Benzoësäure und Benzol in gröfserer oder kleinerer Menge unter den Destillationsproducten der Insolinsäure. Destillirt man ein inniges Gemenge von Insolinsäure und Bimsstein schnell über freiem Feuer und behandelt die halbkrystallinische Substanz, welche sich in dem Retortenhalse ansetzt, mit siedendem Wasser, so löst sich eine nicht unbeträchtliche Menge Benzoësäure, die beim Erkalten herauskrystallisirt. Der Rückstand ist über-

destillirte unveränderte Insolinsäure. Die Natur beider Substanzen wurde durch eine Zahl fixirt, die der Benzoësäure durch die Silberbestimmung im Silbersalz; 0,242 Silbersalz gaben 0,1188 Silber. Silberprocente im benzoësauren Silber $C_{14}(H_5Ag)O_4$:

Theorie	Versuch
47,1	47,0,

Die der Insolinsäure durch die Analyse des Baryumsalzes. In der That bezieht sich die bei der Beschreibung dieses Salzes angeführte Bestimmung VI. auf ein Salz, welches mit sublimirter Säure dargestellt worden war.

Destillirt man ein Gemenge von Insolinsäure und kaustischem Baryt, so geht eine durchsichtige Flüssigkeit über, während kohlensaures Baryum mit Kohle gemengt in der Retorte zurückbleibt. Die Flüssigkeit ist reines Benzol, welches sowohl durch die Bestimmung des Siedepunkts als auch durch Umwandlung in Nitrobenzol und Anilin identificirt wurde. Die Ueberführung der Insolinsäure in Benzol wurde in ziemlich grofsem Mafsstabe bewerkstelligt, weil ich in der That auf diese Umsetzung nicht vorbereitet war. Betrachtungen, auf welche ich am Schlusse dieser Notiz zurückkommen mufs, hatten mich die Bildung von Toluol $(C_{14}H_8)$ nach der Gleichung

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Insolinsäure}} = 4\ CO_2 + \underbrace{C_{14}H_8}_{\text{Toluol}}$$

erwarten lassen. Allein wiederholt und mit grofser Sorgfalt angestellte Versuche haben mich überzeugt, dafs die Insolinsäure unter diesen Verhältnissen keine Spur von diesem Körper liefert. Das Molecul der Säure erleidet eine tiefer greifende Veränderung, wie die ausgeschiedene Kohle deutlich zeigt. Die Verwandlung der Insolinsäure in Benzoësäure und Benzol läfst sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen :

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Insolinsäure}} = 2HO + CO_2 + C_2 + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}}$$

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Insolinsäure}} = 2HO + 3CO_2 + C_2 + \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}}$$

Die Bildung der Insolinsäure aus Cuminsäure gab Veranlassung, einige verwandte Körper in derselben Richtung zu untersuchen. Nitrocuminsäure mehrere Tage mit chromsaurem Kalium gekocht zeigte nicht die geringste Veränderung. Die homologe Benzoësäure wurde selbst durch wochenlanges Sieden mit der Oxydationsmischung nicht angegriffen. Die zwischen der Cuminsäure und Benzoësäure stehende Toluylsäure schien ein anderes Resultat zu versprechen. Die Toluylsäure ist bekanntlich von Noad durch die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Cymol erhalten worden, den Kohlenwasserstoff, welcher den Aldehyd der Cuminsäure in dem römischen Kümmelöl begleitet. Die Darstellung der Toluylsäure mittelst Salpetersäure ist aber eine äufserst langwierige und langweilige Operation. Man mufs die Salpetersäure so aufserordentlich verdünnt anwenden, dafs sie den Kohlenwasserstoff kaum angreift, sonst erhält man nur Nitrotoluylsäure. Ich hoffte ein schnelleres Resultat durch die Einwirkung der Chromsäure-Oxydationsmischung zu erhalten. In der That greift diese Mischung das Cymol auch energisch an, allein die Säure, welche sich bildet, ist keine Toluylsäure, sondern nichts anders als dieselbe Insolinsäure, welche sich auch aus der Cuminsäure erzeugt*). Die Baryumbestimmungen III und IV, welche bei der Analyse des insolinsauren Baryums angeführt wurden, beziehen sich auf Salze, welche mit aus Cymol bereiteter Insolinsäure dargestellt worden

*) Es wäre denkbar, dafs sich im Beginn der Reaction Toluylsäure bildet. Ich habe den Versuch nicht hinreichend variirt, um diese Frage entscheidend beantworten zu können.

waren. Aus dieser Beobachtung ergiebt sich ein sehr einfaches Verfahren, die Insolinsäure leicht in beträchtlicher Menge zu erhalten. Man braucht nämlich nur das gewöhnliche römische Kümmelöl (Gemenge von Cymol und Cuminol) mit einer Mischung von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure zu behandeln. Indessen ist es nöthig, recht langsam zu erhitzen und für gute Abkühlung zu sorgen, indem man sonst durch die äufserst heftige Reaction viel Oel verlieren würde.

Bei dieser Gelegenheit wurden noch einige Versuche angestellt, deren Erfolg hier kurz erwähnt werden mag.

Cumol längere Zeit mit einer Mischung von Schwefelsäure und chromsaurem Kalium im Sieden erhalten, verwandelt sich leicht und vollständig in Benzoësäure, verhält sich also unter diesen Verhältnissen, wie bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure.

Die Oxydationsproducte des Toluols sind schon früher von Deville*) untersucht worden. Allein nur einmal gelang es diesem Chemiker, Benzoësäure aus dem Toluol zu erhalten, und da sein Toluol aus dem Tolubalsam stammte, welcher bekanntlich beträchtliche Mengen Benzoësäure liefert, so hielt er selbst seinen Versuch nicht für entscheidend. Ich habe daher diesen Versuch mit aus Steinkohlentheeröl dargestelltem Toluol wiederholt. Die Einwirkung der Oxydationsmischung ist langsam; allein die Umwandlung gelang ohne Schwierigkeit und wiederholt. Die Identität der auf diesem Wege erhaltenen Benzoësäure wurde durch eine Zahl festgestellt.

0,251 Silbersalz hinterliefs 0,1175 Silber.

Silberprocente im benzoësauren Silber $C_{14}(H_5Ag)O_4$:

Theorie	Versuch
47,1	46,8.

*) Ann. ch. phys. [3] III, 171.

Isolirt betrachtet kann die Insolinsäure die Beachtung der Chemiker nur wenig beanspruchen, sie gewinnt aber ein erhöhtes Interesse, wenn man sie mit anderen Körpergruppen in Beziehung setzt. Schon vor mehreren Jahren hat Gerhardt darauf aufmerksam gemacht, dafs der homologen Reihe der einbasischen fetten Säuren $C_{n2}H_{n2}O_4$, deren niedrigste Glieder die Ameisensäure und Essigsäure sind, eine homologe Reihe zweibasischer Säuren $C_{n2}H_{n2-2}O_8$ parallel läuft, deren einfachstes Glied die Oxalsäure ist, und welche zumeist durch Oxydation der fetten Säuren entstehen. Der Uebergang von Buttersäure in Bernsteinsäure unter dem Einflufs von Oxydationsmitteln, welche von Dessaignes beobachtet worden ist, gehört zu diesen Umwandlungen.

In folgender Tabelle sind diese beiden Reihen, nach dem Kohlenstoffgehalt geordnet, zusammengestellt :

Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	—	—
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	Oxalsäure	$C_4H_2O_8$
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	—	—
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	Pyroweinsäure	$C_{10}H_8O_8$
Capronsäure	$C_{12}H_{12}O_4$	Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$
Oenanthylsäure	$C_{14}H_{14}O_4$	Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$
Caprylsäure	$C_{16}H_{16}O_4$	Korksäure	$C_{16}H_{14}O_8$
Pelargonsäure	$C_{18}H_{18}O_4$	—	—
Rutinsäure	$C_{20}H_{20}O_4$	Fettsäure	$C_{20}H_{18}O_8$.

Die Existenz und Bildungsweise der Insolinsäure zeigt, dafs der Reihe der einbasischen aromatischen Säuren $C_{n2}H_{n2-8}O_4$, deren niedrigstes bekanntes Glied die Benzoësäure ist, ebenfalls eine Reihe zweibasischer Säuren $C_{n2}H_{n2-8-2}O_8$ = $C_{n2}H_{n2-10}O_8$ entspricht. Von dieser Reihe sind bis jetzt nur wenige Glieder bekannt, allein die Gruppe der aromatischen

Säuren ist bis jetzt gleichfalls sehr beschränkt und lückenhaft. Beide Reihen umfassen bis jetzt folgende Glieder :

Benzoësäure	$C_{14}H_6\,O_4$	—	—
Toluylsäure	$C_{16}H_8\,O_4$	Terephthalsäure Phtalsäure	$C_{16}H_6O_8$
—	—	Insolinsäure	$C_{18}H_8O_8$
Cuminsäure	$C_{20}H_{12}O_4$	—	—

Man sieht, dafs die zweibasische Insolinsäure *), wenn man den Kohlenstoffgehalt zum Ausgangspunkt der Vergleichung wählt, der einbasischen Säure entspricht, welche zwischen der Toluylsäure und Cuminsäure liegt, bis jetzt aber unbekannt ist. Aufser dieser unbekannten Säure ist nur noch die Toluylsäure in der Reihe der zweibasischen Säuren vertreten. Es bieten sich in der That zwei Körper, welche als Vertreter der Toluylsäure angesehen werden können. Diefs sind die von Laurent entdeckte Phthalsäure und eine von Caillot **) durch Oxydation des Terpentinöls mittelst Salpetersäure erhaltene Verbindung, welche er unter dem Namen Terephthalsäure beschrieben hat ***). Beide Säuren entsprechen der

*) Die durch Behandlung mit salpetriger Säure aus der Hippursäure entstehende Benzoglycolsäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die Insolinsäure; allein sie ist *einbasisch* und unterscheidet sich von der Insolinsäure überdiefs durch ihre physikalischen Eigenschaften.

**) Ann. ch. phys. [3] XXI, 30.

***) Caillot's Abhandlung über das Terpentinöl ist bereits 10 Jahre alt und enthält offenbar mehrfache Angaben, welche der Bestätigung bedürfen; ich hielt es daher für zweckmäfsig, seine Versuche, wenigstens so weit sie die Terephthalsäure betreffen, zu wiederholen. Indem man genau das von Caillot gegebene Verfahren einhielt, wurde zuletzt eine kleine Menge einer unlöslichen, noch etwas gefärbten Säure erhalten, welche ein Baryum- und ein Silbersalz lieferte, die den entsprechenden Verbindungen der Insolinsäure sehr ähnlich waren. Bei der Analyse gaben diese Salze Zahlen, welche ziemlich nahe der Terephthalsäure entsprachen :

Formel $C_{16}H_{6}O_{8}$, beide sind zweibasische Säuren, beide zerlegen sich durch die Einwirkung der Wärme, oder vollständiger durch Erhitzen mit Baryt, in Kohlensäure und Benzol, aber trotz dieser Aehnlichkeit sind beide bestimmt verschiedene chemische Individualitäten; denn während sich die Phthalsäure in Wasser und Alkohol löst und aus diesen Flüssigkeiten in Krystallen erhalten werden kann, wird die Terephthalsäure von diesen Lösungsmitteln kaum angegriffen und bildet im besten Falle ein undeutlich krystallinisches Pulver. Aufserdem verliert die Phthalsäure — wie die zweibasischen Säuren, welche der Reihe $C_{n2}H_{n2}O_{4}$ entsprechen — in der Wärme 2 Aequivalente Wasser, bildet leicht Amidverbindungen und läfst sich ohne Schwierigkeit nitriren. Alle diese Eigenschaften fehlen der Terephthalsäure. Ich habe die Charactere dieser beiden Säuren absichtlich etwas ausführlicher verglichen, um zu zeigen, dafs die Terephthalsäure in ihrem ganzen Habitus der Insolinsäure sehr ähnlich ist, während die Phthalsäure in ihrem Verhalten — Löslichkeit, Krystallisation, Entwässerbarkeit und Fähigkeit Amidverbindungen zu bilden — den oben erwähnten zweibasischen Parallelsäuren der fetten Säuren näher steht. Es wäre denkbar, dafs die Phthalsäure der wahre Repräsentant in der Reihe zweibasischer aromatischer Säuren $(C_{n2}H_{n2-10}O_{8})$ wäre, und dafs die homologen Terephthalsäure und Insolinsäure als den Gliedern dieser Reihe isomere Säuren betrachtet werden müssen, deren Analoga für die zweibasischen fetten Säuren noch nicht aufgefunden sind.

0,263 Baryumsalz ; 0,2024 Baryumsulphat.

	$C_{16}(H_{4}Ba_{2})O_{8}$	Versuch
Baryum	45,51	45,24.

0,190 Silbersalz ; 0,1073 Silber.

	$C_{16}(H_{4}Ag_{2})O_{8}$	Versuch
Silber	56,84	56,46.

Beiträge zur Kenntnifs der Kobaltverbindungen;

von *Ph. Schwarzenberg* *).

Krystallisirtes Kobaltoxydoxydul. — Bei dem Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul, das durch Verdampfen seiner salmiakhaltenden ammoniakalischen Lösung erhalten war, in offenem Platintiegel bildete sich nach der Zersetzung der Oxalsäure unter Ammoniakentwickelung Kobaltchlorür, und nachdem durch längeres Glühen an der Luft auch das Chlor ausgetrieben war, löste sich das zurückgebliebene Oxyd des Kobalts nur theilweise in kochender concentrirter Salzsäure unter Chlorentwickelung auf, und es blieb ein grauschwarzer metallglänzender Rückstand, mikroscopische Octaëder von Kobaltoxydoxydul :

	berechnet		gefunden
3 Aeq. Kobalt	88,5	73,44	73,86
4 „ Sauerstoff	32,0	26,56	26,37
	120,5	100,00	100,23.

Diese Krystalle sind unlöslich in kochender Salzsäure, Salpetersäure und in Königswasser, schwierig aber vollständig löslich in concentrirter Schwefelsäure, leicht mit blauer Farbe löslich in schmelzendem zweifach-schwefelsaurem Natron. Sie werden vom Magnet nicht angezogen, sind hart, spröde, leicht zerreiblich und geben einen schwarzen Strich.

Wird trockenes Kobaltchlorür in einem Strom von trockenem Sauerstoffgas oder von Luft geglüht, so entweicht das Chlor und das Kobalt bildet mit dem Sauerstoff eine nicht krystallinische, in heifser Salzsäure unter Chlorentwickelung lösliche Verbindung, welcher manchmal mikroscopische Kry-

*) Im Auszug aus dessen : Beiträge zur Kenntnifs der Kobaltverbindungen, und über die Trennung des Nickels vom Eisen; Zürich 1855.

stalle beigemengt sind, die sich wie die eben beschriebenen verhalten. Auch durch Glühen mit chlorsaurem Kali oder Braunstein verliert das Kobaltchlorür das Chlor, und das Kobalt oxydirt sich. Bei dem Glühen eines trockenen Gemenges von Kobaltchlorür und Salmiak in trockenem Sauerstoffgas oder trockener Luft entweicht Salzsäure zugleich mit einer Kobaltverbindung, während ein anderer Theil des Kobalts mit Sauerstoff verbunden zurückbleibt, und dieser Rückstand enthält neben der amorphen Sauerstoffverbindung wiederum die Krystalle des Oxydoxyduls, die sich durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure isoliren lassen. Dasselbe Endresultat erhält man bei dem Glühen eines Gemenges von Kobaltoxyd und Salmiak in. Sauerstoffgas, wo zuerst bei mäfsiger Erwärmung das Kobalt, unter gleichzeitiger Entwickelung von Ammoniak, Chlorkobalt bildet. Auf die Bildung des krystallinischen Oxydoxyduls ist die Temperatur von wesentlichem Einflufs, sofern bei Anwendung einer zu geringen Hitze alles Kobalt nur eine amorphe, in heifser concentrirter Salzsäure unter Chlorentwickelung lösliche amorphe Sauerstoffverbindung bildet. — Bei dem Glühen des Kobaltchlorürs in Wasserdampf entweicht Salzsäure und es bleibt nur amorphes, in concentrirter Salzsäure leicht lösliches Oxydul.

Kobaltsaures Kali. — Wird das oben beschriebene Kobaltoxydoxydul oder Kobaltoxydul oder kohlensaures Kobaltoxydul u. s. w. in reines schmelzendes Kalihydrat eingetragen, so löst es sich, so lange das Kalihydrat noch einen Ueberschufs von Wasser enthält, bekanntlich mit schön blauer Farbe auf, und bei dem Lösen der erkalteten Masse in Wasser bleibt ein Oxyd des Kobalts in braunen Flocken zurück. Wird die geschmolzene Masse im offenen Silbertiegel weiter erhitzt, so wird sie braun, und wenn man sie kurze Zeit bei der Temperatur erhält, bei welcher das Kali ver-

dampft, so sieht man bei dem Erkalten die aufgelöst gewesene Kobaltverbindung auskrystallisiren; letztere bleibt bei der Lösung des überschüssigen Kalis mittelst Wasser in dünnen sechsseitigen Tafeln und anderen, wahrscheinlich rhombischen Formen zurück. Diese Krystalle, welche Becquerel für Kobaltoxydul gehalten hatte, sind eine Verbindung von Kobalt, Sauerstoff, Kali und Wasser.

War bei der Darstellung dieser Verbindung hinlänglich lange unter Zutritt der Luft erhitzt worden, so findet sich alles Kobalt in Form dieser Verbindung, und das nicht in dieselbe eingegangene Kali löst sich in Wasser unter Sauerstoffentwickelung, war also theilweise zu Hyperoxyd geworden. War hingegen nicht lange genug geglüht worden, so scheidet sich bei dem Behandeln der Masse mit Wasser ein Theil des Kobalts in braunen Flocken aus, und das Kali löst sich dann ohne Sauerstoffgasentwickelung in Wasser. Hiernach scheint die Bildung von Kaliumhyperoxyd erst dann einzutreten, wenn alles Kobalt den zur vollständigen Bildung der krystallisirbaren Verbindung nöthigen Sauerstoff aufgenommen hat. — Der Silbertiegel, in welchem man die Operation vornimmt, wird erst angegriffen, nachdem ein Theil des Kalis zu Hyperoxyd geworden ist, und es erklärt sich hieraus, dafs bei wiederholter Darstellung der Krystalle dieselben manchmal silberhaltig waren, in anderen Fällen nicht.

Die Krystalle wurden am gröfsten und besten ausgebildet erhalten, wenn 6 bis 8 Theile Kalihydrat auf 1 Theil kohlensaures Kobaltoxydul angewendet wurden und das Schmelzen nicht zu lange fortgesetzt wurde (so dafs bei der nachherigen Behandlung der Masse in Wasser nur eine geringe Sauerstoffentwickelung stattfand). Bei längerem Schmelzen unter Zutritt der Luft scheiden sich die Krystalle in der schmelzenden Masse in dem Mafse aus, als das Kali sich in Hyperoxyd verwandelt, so dafs also nur das Kalihydrat, und

nicht das Kaliumhyperoxyd, ein Lösungsmittel für dieselben zu sein scheint.

Die Krystalle sind schwarz, metallglänzend, dem Eisenglimmer sehr ähnlich, weich, geben einen schwarzen Strich, werden vom Magnet nicht angezogen, reagiren nicht alkalisch und sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber leicht in concentrirten Säuren und zwar in Salzsäure unter starker Chlorentwickelung. Verdünnte Salzsäure wirkt in der Kälte nicht auf sie ein und entzieht ihnen das Kali nicht. Bei 120 bis 130° verlieren die Krystalle etwa 18 pC. Wasser; gegen 200° behalten sie so viel Wasser zurück, als erforderlich ist, um mit dem vorhandenen Kali Kalihydrat zu bilden. Nach diesem Wasserverlust reagirt die Verbindung noch nicht alkalisch, aber nach stärkerem Erhitzen zeigt sie starke alkalische Reaction und das Kali kann dann mittelst Wasser ausgezogen werden.

Zur Analyse der Verbindung wurde dieselbe (da bei Reduction mit Wasserstoff der Wassergehalt und der Sauerstoffgehalt nicht getrennt zu bestimmen gewesen wären) mittelst eines trockenen Gemenges von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas reducirt, wobei alles Wasser entwich und das Kali zu kohlensaurem Kali wurde. Das Gewicht des entweichenden Wassers wurde direct bestimmt, aus dem gewogenen Rückstand das kohlensaure Kali mittelst Wasser ausgezogen und als schwefelsaures Kali bestimmt, und in dem ungelöst Bleibenden das Kobalt, etwas Kohle (die aus dem Gasgemenge aufgenommen war) und manchmal ein geringer Gehalt an Silber bestimmt. Aus dem Gewicht und der Zusammensetzung des nach der Reduction bleibenden Rückstands, des Gewichtsverlusts bei der Reduction und der Menge des entweichenden Wassers konnte auf den Sauerstoffgehalt der Verbindung geschlossen werden.

Die Analysen (nach Abzug der geringen Mengen Kohle und Silber, als Silberoxyd) führten zu der Formel $KO, 3\,Co_3O_5 + 3\,HO$ für die bei 100° und $KO, 3\,Co_3O_5 + 2\,HO$ für die bei 130° getrocknete Verbindung.

Bei 100° getrocknet:

	Gefunden			Berechnet
Kobalt	57,48	55,55	56,39	57,75
Sauerstoff	26,05	25,62	25,82	26,11
Kali	10,62	13,96	11,55	10,27
Wasser	5,80	4,34	6,11	5,87
	99,95	99,47	99,87	100,00.

Bei 130° getrocknet:

	Gefunden		Berechnet
Kobalt	57,23	58,11	58,91
Sauerstoff	26,42	26,33	26,62
Kali	12,71	10,74	10,47
Wasser	3,46	4,77	4,00
	99,82	99,95	100,00.

Schwarzenberg vermuthet, dafs bei längerem Schmelzen ein Theil des Kalis (in Folge der Bildung von Hyperoxyd) aus der Verbindung austrete und durch eine äquivalente Menge Wasser ersetzt werde. Die oben gegebenen Formeln hält er für wahrscheinlicher, als die Annahme, die Kobaltsäure sei CoO_2, nach welcher man die bei 100° getrocknete Verbindung als $\left.\begin{matrix}KO\\2\,HO\end{matrix}\right\}\,3\,CoO_2 + 3\,(CoO,\ CoO_2) + HO$

und die bei 130° getrocknete als $\left.\begin{matrix}KO\\2\,HO\end{matrix}\right\}\,3\,CoO_2 + 3\,(CoO, CoO_2)$

betrachten müfste, welchen Formeln dieselben Procentgehalte entsprechen, wie den oben angegebenen *).

*) Diese Formeln, so wie überhaupt die Existenz der Kobaltsäure bedürfen der Bestätigung. D. R.

Ueber die Trennung des Nickeloxyduls vom Eisenoxyd;

von *Demselben**).

Schwarzenberg fand, dafs kleine Mengen von Nickeloxydul, welche mit vielem Eisenoxyd zusammen in Lösung sind, durch kohlensauren Baryt nicht vollständig vom Eisenoxyd getrennt, sondern theilweise mit diesem ausgefällt werden, auch wenn der angewendete kohlensaure Baryt frei von alkalischer Reaction ist und Erwärmung vermieden wird. Eine bessere Methode, die genannten Oxyde zu trennen, fand er in dem von Herschel vorgeschlagenen Verfahren, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak zu neutralisiren und das Eisenoxyd durch Kochen auszufällen.

Der Flüssigkeit, welche Eisenchlorid und Nickelchlorür enthält, wird eine hinreichende Menge Salmiak (mindestens das Zwanzigfache vom Gewicht des Nickeloxyduls) zugefügt. Dann wird kohlensaures Ammoniak in kleinen Mengen — zuletzt tropfenweise und sehr verdünnt — zugesetzt, so lange sich der entstehende Eisenniederschlag wieder auflöst, was anfangs rasch, nachher langsamer vor sich geht. Bei richtigem Sättigungsgrad, welcher, wenn die Lösung nicht zu concentrirt ist, sehr leicht erkannt wird, hat die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit verloren, ohne dafs man jedoch einen Niederschlag in derselben unterscheiden kann, und wenn man sie einige Zeit stehen läfst, stellt sich die Durchsichtigkeit nicht wieder her, sondern nimmt eher noch ab. Man erhitzt nun die Lösung langsam bis zum Sieden, und läfst dieses nach dem Entweichen aller Kohlensäure noch kurze Zeit andauern. Das Eisen scheidet sich als basisches Salz

*) Im Auszug aus der S. 211 citirten Abhandlung.

aus, welches sich, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, rasch absetzt. Nachdem man sich durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak zur klar gewordenen Lösung überzeugt hat, dafs alles Eisen ausgefällt ist, setzt man noch eine geringe Menge Ammoniak zu, um das gefällte basische Eisensalz in Eisenoxydhydrat überzuführen; dieses ist nöthig, weil das basische Eisensalz sich, namentlich nach dem Erkalten, theilweise wieder in der Flüssigkeit löst. Die alles Nickel enthaltende Flüssigkeit wird nun vom Eisenoxydhydrat abfiltrirt, und Nickel und Eisen in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Genaue Resultate erhält man auf diese Art, wenn die Flüssigkeit nicht allzu concentrirt ist (sie darf im Liter nicht mehr als 3,4 Grm. Eisenoxyd enthalten), und wenn sie nicht erhebliche Mengen Schwefelsäure enthält. Im letzteren Falle scheidet sich während der Sättigung mit kohlensaurem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur ein basisches Eisensalz aus, bevor hinlänglich viel kohlensaures Ammoniak zugefügt ist, und der richtige Sättigungspunkt läfst sich dann nicht genau beobachten. In einem solchen Fall ist die Schwefelsäure durch eine gerade zureichende Menge Chlorbaryum auszufällen, oder die Flüssigkeit mit Ammoniak zu fällen, das gefällte Eisenoxyd in Salzsäure zu lösen und auf die oben angegebene Weise von dem beigemischten Nickel zu trennen.

Eine Reihe von analytischen Versuchen mit Flüssigkeiten, welche bekannte Mengen von Eisenoxyd und Nickeloxydul enthielten, und wo die Trennung sowohl nach dem eben angegebenen Verfahren als mittelst kohlensauren Baryts ausgeführt wurde, läfst Schwarzenberg schliefsen: 1) dafs die vollständige Trennung des Nickeloxyduls vom Eisenoxyd durch kohlensauren Baryt nur dann sicher gelingt, wenn die Lösung eine hinreichende Menge Salmiak enthält; und 2),

dafs das oben beschriebene Trennungsverfahren mit kohlensaurem Ammoniak bessere Resultate giebt, als das Verfahren mit kohlensaurem Baryt ohne Salmiakzusatz, und eben so gute, als letzteres Verfahren mit genügendem Salmiakzusatz.

Ueber zwei Doppelverbindungen des Cyans mit Kupfer und Ammoniak;

von *Ludwig Hilkenkamp*.

In einer Anmerkung seines Aufsatzes: „Ueber Karl Mohr's volumetrische Bestimmung der Blausäure durch Kupfersalze“ *), erwähnt Herr Professor Liebig zwei sehr schöner Cyandoppelverbindungen, deren nähere Untersuchung derselbe mir zu übertragen die Güte hatte.

Giefst man in wässerige Blausäure eine Lösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniak, bis der Geruch des letzteren deutlich vorwaltet, erhitzt die klare, schwach gelb gefärbte Lösung zum Sieden und fügt dann noch unter fortdauerndem Erhitzen allmälig von der ammoniakalischen Kupferlösung hinzu, bis die dunkelblaue Farbe derselben nicht mehr verschwindet, so erscheinen nach einiger Zeit in der Flüssigkeit flimmernde Krystallblättchen. Man filtrirt alsdann. In dem Filtrate scheiden sich beim Erkalten grüne rectanguläre Blättchen von ausgezeichnetem Glanze ab, welche nach völligem Erkalten der Masse durch Filtriren und Auswaschen mit kaltem Wasser leicht rein erhalten werden. Sie werden auf Papier an der Luft getrocknet und in einem Exsiccator über Chlorcalcium von aller hygroscopischen Feuchtigkeit befreit.

---

*) Diese Annalen XCV, 118.

Die Bestandtheile dieser grünen Blättchen sind Kupfer, Ammoniak, Cyan und Wasser, deren quantitative Bestimmung nach folgender Verfahrungsweise geschah. Eine bestimmte Menge wurde mit Chlorwasserstoffsäure in einem Wasserbade so lange erhitzt, bis der Geruch nach Blausäure nicht mehr wahrgenommen werden konnte, hierauf das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und aus der vom Schwefelkupfer filtrirten Flüssigkeit das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid bestimmt. Eine andere Menge übergofs ich mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und setzte etwas reine Salpetersäure hinzu. Das dadurch gebildete Cyansilber wurde auf einem getrockneten und gewogenen Filter bestimmt. Die Quantität des Wassers endlich konnte nur aus dem Verlust ermittelt werden. Auf diese Weise wurden erhalten aus :

I. 0,6836 Grm. Substanz 0,4644 Grm. Kupferoxyd und 1,0514 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

II. 0,5525 Grm. Substanz 0,3770 Grm. Kupferoxyd; 0,2398 Grm. Substanz 0,3595 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

I. 0,3015 Grm. Substanz 0,4271 Grm. Cyansilber, und

II. 0,6725 Grm. Substanz 0,9412 Grm. Cyansilber.

Diese Zahlen geben die nachstehende procentische Zusammensetzung :

	gefunden		
	I.	II.	berechnet
Cu	54,25	54,48	54,94
H_3N	11,70	11,43	11,79
Cy	27,46	27,15	27,04
HO	6,59	6,94	6,24.

Demnach kann man für den in Rede stehenden Körper die Formel :

$$2 Cu_2Cy + CuCy + 2 H_3N + 2 HO$$

aufstellen.

Zur Controle dieser Formel wurden 0,5193 Grm. Substanz mit sehr verdünnter Schwefelsäure übergossen, welche daraus Cyanwasserstoffsäure entwickelte, sich blau färbte und als voluminöses Pulver einen weifsen Körper zurückliefs. Dieser war Kupfercyanür. Es wurde auf einem getrockneten und gewogenen Filter zu 0,3160 Grm. bestimmt, welchen 60,85 pC. entsprechen. Die Rechnung verlangt 61,97 pC.

Offenbar löste die verdünnte Schwefelsäure nur das als Kupfercyanid vorhandene Kupfer auf und machte nur das diesem entsprechende Cyan als Cyanwasserstoffsäure frei.

Diese grüne Doppelverbindung von Kupfercyanürcyanid-Ammoniak ist in kaltem Wasser ganz unlöslich, durch Kochen mit demselben wird sie zersetzt, indem ein voluminöser brauner Körper gebildet wird; im trockenen Zustande kann sie, ohne eine Zersetzung zu erleiden, auf 100° erhitzt werden; feucht aber dieser Temperatur ausgesetzt wird sie allmälig wie durch Kochen mit Wasser verändert. Durch verdünnte Säuren wird sie zersetzt, es bleibt dabei ein weifser Rückstand von Kupfercyanür, das beim Erwärmen unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure gelöst wird. Werden die grünen Krystallblättchen mit Lösungen von fixen kohlensauren oder ätzenden Alkalien übergossen, so färben sich diese schon in der Kälte blau. In der Lösung des ätzenden Alkalis entsteht Kupfercyanür, welches beim Kochen braun und in Kupferoxyd verwandelt wird, in der des kohlensauren Alkalis aber wird ein kleiner Theil der grünen Verbindung in blaue Blättchen übergeführt. Durch Kochen mit der kohlensauren Lösung entsteht ebenfalls ein brauner Niederschlag, beim Erkalten setzen sich indefs aus der über demselben stehenden blauen Flüssigkeit herrliche blaue Blättchen eines Körpers ab, der weiter unten näher besprochen wird. — Ammoniak löst die grüne Verbindung besonders in der Wärme auf; sie scheidet sich beim Erkalten theils unverändert wieder

ab, theils wird sie, besonders nach längerem Kochen, in die eben erwähnten blauen Blättchen verwandelt. Aehnlich verhält sich eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak.

Uebergiefst man die grünen Krystallblättchen mit einer Mischung von gleichen Volumtheilen nicht zu verdünnter Lösungen von kohlensaurem und ätzendem Ammoniak und erwärmt, so lösen sie sich darin zu einer klaren blauen Flüssigkeit. Man erhält dieselbe längere Zeit, etwa eine Stunde, im Sieden und läfst sie darauf erkalten. In der Lösung entstehen dann glänzende blaue Blättchen, welche auf einem Filter gesammelt und durch Auswaschen mit kaltem Wasser völlig rein erhalten werden. — Während des Kochens ereignet es sich oft, dafs die blaue ammoniakalische Flüssigkeit durch Abscheidung eines braunen Körpers getrübt wird. Diefs mufs sorgfältig vermieden werden. Es geschieht dadurch, dafs man der kochenden Lösung etwas Aetzammoniak zusetzt, wodurch der braune Körper wieder gelöst wird.

Mit Ausnahme des Wassers enthalten diese blauen Krystalle die Bestandtheile der grünen Doppelverbindung. Die quantitative Analyse wurde daher nach derselben Verfahrungsweise ausgeführt.

I. 0,5536 Grm. Substanz, welche über Chlorcalcium getrocknet war, gaben 0,4040 Grm. Kupferoxyd und 0,8985 Grm. Platinsalmiak.

II. 0,6648 Grm. Substanz gaben 0,4841 Grm. Kupferoxyd und 1,1317 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

I. 0,4601 Grm. Substanz gaben 0,6830 Grm. Cyansilber.

II. 0,6110 „ „ „ 0,9040 „ „

Die aus diesen Zahlen abgeleitete procentische Zusammensetzung ist :

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet
Cu	58,29	58,14	58,59
H_3N	12,35	12,98	12,57
Cy	28,79	28,67	28,84
	99,43	99,79	100,00.

Diesen Zahlen entspricht die Formel :

$$2\ Cu_2Cy + CuCy + 2\ H_3N.$$

Die Krystallblättchen der blauen Doppelverbindung unterscheiden sich also in ihrer Zusammensetzung von denen der grünen nur dadurch, dafs sie zwei Aequivalente Wasser weniger enthalten.

Die Richtigkeit dieser Formel wurde ebenfalls durch die Bestimmung des in der blauen Verbindung enthaltenen Kupfercyanürs mittelst verdünnter Schwefelsäure geprüft.

0,3635 Grm. Substanz gaben 0,2432 Grm. Kupfercyanür = 66,90 pC.; die Rechnung verlangt 66,10.

Das Verhalten der blauen Doppelverbindung weicht von dem der grünen nur gegen die Reagentien ab, welche eine Ueberführung dieser in jene bewirken. Sie lassen nämlich die blauen Krystallblättchen unverändert.

Zur Darstellung der grünen Doppelverbindung wird die kochende ammoniakalische Lösung filtrirt, wenn Krystallblättchen in derselben entstehen; aus dem Filtrate gewinnt man den beschriebenen schönen Körper. Das Filter hält aber von demselben eine sehr grofse Menge zurück, jedoch von geringerer Schönheit und oft mit einigen Krystallen der blauen Verbindung untermengt. Dieses Gemenge benutzt man nach der angegebenen Verfahrungsweise am zweckmäfsigsten zur Darstellung des blauen Doppelsalzes.

A. Dufaŭ (Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1853, 402) hat zwei Verbindungen vom Kupfercyanür mit Kupfercyanid beschrieben :

$$Cu_2Cy,\ CuCy,\ HO \text{ und } 2\,Cu_2Cy,\ CuCy,\ HO.$$

Er hat ferner drei Verbindungen des ersteren Kupfercyanürcyanids mit Ammoniak dargestellt und deren Zusammensetzung durch folgende Formeln ausgedrückt :

$Cu_2Cy, CuCy, NH_3, HO$

$Cu_2Cy, CuCy, 2NH_3$

$Cu_2Cy, CuCy, 3NH_3$.

Diesen Verbindungen schliefsen sich die von Monthiers (Gmelin's Handbuch, IV, 403) analysirte und die beiden im Vorhergehenden besprochenen an :

$2Cu_2Cy, CuCy, NH_3, HO$ Monthiers

$2Cu_2Cy, CuCy, 2NH_3, 2HO$ } Hilkenkamp.

$2Cu_2Cy, CuCy, 2NH_3$ }

Monthiers berechnete zwar für die von ihm analysirte Verbindung die Formel $2Cu_2Cy, CuCy, NH_4, HO$, allein diese Formel ist, wie Gerhardt bemerkt, ohne Analogie und verlangt überdiefs 0,2 pC. H mehr, als gefunden wurde.

Ueber die Bereitung von Kalihydrat aus Salpeter;

von Dr. *A. Geuther.*

Das im Bd. LXXXVII, S. 373 von Prof. Wöhler angegebene Verfahren, aus Salpeter reines Kalihydrat zu bereiten, wird Allen, die sich mit Mineralanalysen beschäftigen, willkommen gewesen sein. Zunächst für diese Anwendung war es empfohlen, nicht für die Bereitung von Kalihydrat im Grofsen und zu anderen Zwecken. Die Herren Graf*) und Riegel**) wollen aber nun gefunden haben, dafs das Verfahren überhaupt nichts taugt, weil das so bereitete Kali

---

*) Wittstein's Vierteljahrsschrift IV, 65.

**) Neues Jahrbuch d. Pharmacie III, 261.

noch salpetersaures und salpetrigsaures Salz enthalte. Diese Herren hätten wohl gethan, den Versuch mit etwas mehr Sorgfalt und Ueberlegung zu wiederholen, bevor sie etwas darüber publicirten. Denn sie würden dann gefunden haben, dafs man nach dieser Vorschrift, wie ich durch eigene Erfahrung bestätigen kann, allerdings ganz leicht reines Kalihydrat erhält, vollkommen frei von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali.

Ueber das Verhalten des gebrannten Kalks an der Luft;

nach *Wittstein* *).

Fuchs hatte gefunden, dafs gebrannter Kalk, der Luft dargeboten, während einiger Monate an Gewicht zunehme und dabei in eine Verbindung von einfach-kohlensaurem Kalk und Kalkhydrat übergehe, ohne bei längerem Verweilen an der Luft vollständig zu einfach-kohlensaurem Kalk zu werden. Wittstein fand, dafs gewöhnlicher (unreiner) Aetzkalk, welcher der Luft dargeboten und von Zeit zu Zeit fein zerrieben wurde, während 40 Monaten fortdauernd an Gewicht zunahm, während weiterer 8 Monate nicht mehr. Die Masse ergab nun die procentische Zusammensetzung :

48,800	Kalk
6,228	Magnesia
40,828	Kohlensäure
0,286	Eisenoxyd nebst phosphorsaurem Kalk
0,143	kohlens. Kali und Natron
2,885	Wasser, welches erst über 100° entwich
0,830	Wasser, welches bis zu 100° entwich.

48,800 Kalk bedürfen zur Bildung von einfach-kohlensaurem Kalk 38,342 Kohlensäure; die übrigbleibende Kohlen-

*) Im Auszug aus Wittstein's Vierteljahresschrift für practische Pharmacie V, 60.

säure reicht nur hin, ein Drittheil der gefundenen Magnesia in einfach-kohlensaures Salz umzuwandeln. Nach Wittstein befördert die Gegenwart der Magnesia im Aetzkalk, durch feinere Zertheilung des letzteren, die vollständige Sättigung desselben mit Kohlensäure; er betrachtet es als bewiesen, dafs der Aetzkalk, ebenso wie beim Stehen seiner wässerigen Lösung an der Luft, auch beim trockenen freien Liegen an der Luft allmälig vollständig in wasserfreien einfach-kohlensauren Kalk übergeht.

Ueber die oxalsaure Kalkerde;

von *E. E. Schmid.*

(Hierzu Fig. 1 bis 7 auf Tafel I.)

Die oxalsaure Kalkerde hat namentlich für die physiologische Chemie eine solche Bedeutung gewonnen, dafs es der Mühe werth erscheint, die mehrfachen über ihre Krystallgestalt und über ihre chemische Zusammensetzung obwaltenden Zweifel und Widersprüche zu erledigen. Ich sehe mich um so mehr veranlafst, meine darüber geführten Untersuchungen zu veröffentlichen, als Rammelsberg*) in seiner vor kurzem geschlossenen Monographie der oxalsauren Salze sich darauf beschränkt hat, diejenigen älteren Angaben über die oxalsaure Kalkerde, welche ihm bewährt erscheinen, kürzlich mitzutheilen.

Am häufigsten sind seit Malpighi**) die schönen tetragonalen Krystalle der oxalsauren Kalkerde, die in den

*) Pogg. Ann. XCIII, 43.

**) Ueber die Literatur ist Schleiden, »Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik. Allgem. Theil. Buch I, Capitel 1« und vorzüglich C. Schmidt, »Entwurf einer allgem. Untersuchungsmethode der Säfte u. Excrete des thier. Organismus« S. 63 ff. zu vergleichen.

Pflanzenzellen vorkommen und die man auch im Harn und andern Erzeugnissen des thierischen Organismus häufig wiederzufinden geglaubt hat, Gegenstand der Betrachtung gewesen. Schleiden*) hat zuerst einen Ueberblick über die Mannichfaltigkeit ihrer Formen gegeben, und sie bestimmt als oxalsaure Kalkerde, deren weite Verbreitung durch das Pflanzenreich allerdings schon seit Scheele bekannt war, in Anspruch genommen; krystallographisch bezeichnet und gemessen wurden sie von C. Schmidt**); nach Lehmann's***) Behauptung enthalten sie 1 Atom Wasser.

Um die Krystalle aus Mamillaria quadrispina darzustellen, schälte ich die stachelige Rinde ab und zerrieb den ganzen fleischigen Theil auf einer sehr feinen Reibe zu Brei. Dieser wurde in einen Beutel aus feinem Leinen eingebunden und unter Wasser abwechselnd geschüttelt und leicht ausgeknetet. Nachdem auf diese Weise keine Krystallkörnchen mehr aus dem Beutel heraustraten, wurde sein Inhalt sorgfältig zwischen den Fingerspitzen durchgedrückt und ergab beim nochmaligen Ausbeuteln wieder eine nicht unbeträchtliche Ausbeute. Aufser den Krystallen waren aber auch viele Läppchen des zerrissenen Zellstoffs mit durch den Beutel gegangen; sie liefsen sich durch Abschlämmen entfernen; um jedoch als Bodensatz ganz reine Krystalle zu behalten, mufste ein Theil derselben mit abgegossen werden. Aus einem 4 Zoll hohen und 2¾ Zoll breiten Exemplar der Mamillaria erhielt ich auf diese Weise nur etwas über 2 Decigramm Krystallpulver.

---

*) Schleiden, Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik. 1. Aufl. Leipzig 1842. S. 172 ff.

**) C. Schmidt, Entwurf einer allgemeinen Untersuchungsmethode der Säfte und Excrete. Mitau u. Leipzig 1846, S. 64 ff.

***) Lehmann, Lehrbuch d. physiolog. Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1850. Bd. I, S. 46.

Dasselbe besteht theils aus einzelnen, isolirten, rundum gleichmäfsig ausgebildeten Krystallen, theils aus Krystallgruppen, in denen sich mehr oder weniger deutlich ein gelber organischer Kern erkennen läfst. Die Krystalle, Fig. 1 u. 2, zeigen keine andere Combination, als die der rechtwinkelig-vierseitigen Säule und der tetragonalen Pyramide, nach Naumann's Bezeichnung die Gestalten ∞ P und x P, oder nach der von C. Schmidt getroffenen Wahl der Grundgestalt ½ P. Liegen die Krystalle genau auf einer Säulenfläche, wie in Fig. 1, so laufen ihre Grenzen sehr nahe den Seiten eines regelmäfsigen Sechsecks parallel *). Sie sind sehr klein, indem die Länge der Mittelkanten selten über 0''',002 beträgt.

Die Krystalle bieten in jeder Beziehung die Reactionen der auf gewöhnliche Weise erzeugten oxalsauren Kalkerde. Sie lösen sich weder in Wasser noch in Essigsäure. Von Salpetersäure und Salzsäure hingegen werden sie ziemlich leicht aufgelöst. Die möglichst gesättigte Lösung in Salpeter-

*) Den Winkel, unter welchem die Pyramidenflächen am Pol zusammenstofsen, erhalte ich als Mittel aus 6 unter scheinbar gleich günstigen Bedingungen angestellten Beobachtungen zu 120°,5; C. Schmidt giebt ihn an zu 119° 34'. Aber ich will meiner Angabe durchaus nicht eine gröfsere Genauigkeit beimessen; ich kann diefs um so weniger, als die äufsersten Werthe, aus denen das Mittel gezogen ist, — 118° 50' und 121° 30' — beträchtlich weit auseinander stehen. Für den vorliegenden Zweck hatte Hr. Schleiden die Güte, mir ein in optischer Beziehung sehr gutes Instrument mit Oculargoniometer von Nobert in Greifswalde zu überlassen, an welchem Differenzen von 10' direct abgelesen werden. Meine Erfahrungen mit diesem Instrumente und eine unbefangene Beurtheilung des mikroscopischen Bewegungsmechanismus, den ich bei den Herren Schleiden und Schacht und im hiesigen physiologischen Institute an vielen guten Instrumenten fast aus allen bewährten Werkstätten genau kennen zu lernen Gelegenheit hatte, lassen mich die Zulänglichkeit mikroscopischer Winkelmessungen mit Hülfe von Oculargoniometern bis auf einzelne Minuten sehr in Zweifel ziehen.

säure wird auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul und schwefelsaurem Zinkoxyd weifs, von schwefelsaurem Kupferoxyd bläulich-weifs gefällt; die Fällungen verschwinden wieder auf Zusatz von Salpetersäure, am leichtesten die durch schwefelsaures Zinkoxyd hervorgerufenen. Zu Reductionen eignet sich leicht begreiflich diese Lösung nicht; aber auch die salzsaure Lösung scheidet aus Goldchlorid kein Gold, sie verfärbt aber saures chromsaures Kali ins Grünlichbraune. Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Krystalle unter lebhafter Gasentwickelung zersetzt; die dabei eintretende gelinde Bräunung der Flüssigkeit rührt von der beigemengten organischen Substanz her. Durch längere Digestion mit kohlensaurem Kali werden dieselben in kohlensaure Kalkerde umgesetzt; filtrirt man, versetzt das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd, behandelt den in Wasser vertheilten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und dampft die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation ein, so erhält man Oxalsäure. Erhitzt man die Krystalle, so werden sie, unter Entwickelung von Wasser und sauer reagirenden, brenzlich riechenden Gasen, grau oder graubraun; bei rascher Erhitzung trüben sich die entwickelten Gase nebelig und klären sich auch über Wasser nur langsam auf. Ameisensäure scheint dabei mit aufzutreten, aber nur in sehr geringer Menge; wenigstens wirkt Wasser, durch welches die sauren Gase anhaltend geführt waren, nur schwach reducirend auf salpetersaures Silberoxyd. Glüht man die Krystalle in einer Platinschale, so verglimmen sie vom Rand aus zu einer dunkelgrauen Masse, die erst nach anhaltendem starkem Glühen ganz weifs wird; dieselbe enthält dann so wenig Kohlensäure, dafs sie sich beim Befeuchten mit Wasser stark erhitzt; auch nach Benetzung und selbst unter einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure sättigt sie sich sehr langsam mit diesem Gase.

Das auf bekannte Weise durch mehrmalige Benetzung mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, Eintrocknen und schwaches Glühen daraus erhaltene neutrale kohlensaure Salz enthielt weder Alkalien, noch Talkerde, noch Eisenoxyd, dagegen eine durch molybdänsaures Ammoniak eben nachweisbare Spur von Phosphorsäure.

0,0778 Grm. Krystalle gaben 0,0423 Grm. kohlensaure Kalkerde, entsprechend 54,370 pC.

Ich würde die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur für luftbeständig gehalten haben, wenn mir nicht sehr altes Material zu Gebote gestanden hätte. Im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure tritt eine Gewichtsabnahme bis etwa 3 pC. schon nach Verlauf von 24 Stunden ein; von da an erfolgt sie sehr langsam.

Das erwähnte ältere Material verdanke ich der Güte des Herrn Schleiden; er hatte es vor mehr als 15 Jahren selbst dargestellt.

Die erste Probe war aus einem sehr grofsen Exemplar von Cereus senilis, welches lebend in Mexico verpackt, unterwegs abgestorben und völlig trocken in Berlin angekommen war, durch blofses Ausreiben erhalten worden; etwas humose Substanz hing an.

Die zweite Probe war aus einem grofsen, in Folge des Absterbens erweichten Exemplar von Melocactus macroacanthus ausgeschlämmt.

Unter dem Mikroscop boten beide Proben dieselben Formverhältnisse, wie die von mir aus Mamillaria dargestellte, nur waren sie nicht so rein. Auch ihr chemisches Verhalten war ganz dasselbe. Aber selbst im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure erlitten sie nicht mehr eine merkliche Gewichtsabnahme.

0,1437 Grm. der ersten Probe gaben 0,0805 Grm., entsprechend 56,019 pC. kohlensaure Kalkerde, in der, wie im

vorigen Falle, aufser einer Spur von Phosphorsäure keine fremdartige Beimengung nachzuweisen war.

0,2315 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd gemengt und stark geglüht, gaben 0,0566, entsprechend 24,449 pC. Wasser und 0,0280 Grm. Kohlensäure.

0,0337 Grm. der zweiten Probe gaben 0,0190 Grm., entsprechend 56,380 pC. kohlensaure Kalkerde.

0,1770 Grm. unter einem Strom von trockener Luft geglüht vermehrten das Gewicht eines vorgesetzten Chlorcalciumrohrs um 0,0440 Grm., entsprechend 24,859 pC.; das Wasser, welches sich in der vordern Kugel des Chlorcalciumrohrs angesammelt hatte, reagirte nicht sauer.

Berechnet man die kohlensaure Kalkerde auf neutrales oxalsaures Salz, so erhält man folgende Uebersicht.

Zusammensetzung der tetragonalen Krystalle von oxalsaurer Kalkerde nach sehr langer Aufbewahrung :

Aus	Neutrale oxals. Kalkerde	Wasser	Summe	Sauerstoff d. Kalkerde	Sauerstoff d. Wassers	Verhältnifs
Cereus senilis	71,76	24,45	96,21	8,940	21,733	3 : 7,3 oder 2 : 4,9
Melocactus macroacanthus	72,29	24,86	96,99	8,997	22,097	3 : 7,4 „ 2 : 4,9

So unerwartet grofs der Verlust ist, so kann kein Zweifel darüber obwalten, erstens, dafs das oxalsaure Salz der Krystalle ein neutrales ist, und zweitens, dafs es auf 1 Aequivalent Neutralsalz mehr als 1, ja sogar mehr als 2 Aequivalente Wasser enthält. Der Verlust kann nur durch die beigemengte organische Substanz veranlafst sein, und in Folge davon mufs die Analyse mehr Wasser aufweisen, als mit der oxalsauren Kalkerde verbunden war. Das dem aufgefundenen am nächsten stehende Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff der Kalkerde und dem des Wassers ist also 3 : 7, entsprechend der Formel :

$$3\,(CaO + C_2O_3) + 7\,HO,$$

welche verlangt :

Oxalsaure Kalkerde	75,34 pC.
Wasser	24,66 „

Diese Formel gehört aber nicht den frischen Krystallen in der Pflanze; denn den oben (in dem Präparat aus Mamillaria) gefundenen 54,370 pC. kohlensaurer Kalkerde entsprechen 69,55 pC. oxalsaurer Kalkerde. Mit Rücksichtnahme auf einen kleinen Gehalt an organischer Substanz erhält man dafür die Formel :

$$3\,(CaO + C_2O_3) + 9\,HO \text{ oder } CaO + C_2O_3 + 3\,HO,$$

welche verlangt :

Oxalsaure Kalkerde	70,38
Wasser	29,62.

Die Krystalle verlieren langsam beim Liegen an der Luft, rascher im luftverdünnten Raum $\frac{2}{3}$ ihres Wassergehaltes.

Dasselbe Salz soll auch unter den Harnsedimenten vorkommen. Man hält dafür die kleinen Achtflächner, welche ihrer eigenthümlichen aber leicht erklärlichen *) Beleuchtung wegen von Vogel **) bis C. Schmidt ***) so abentheuerlich abgebildet sind, wenn sie unter dem Mikroscope auf Zusatz von Essigsäure nicht verschwinden; Funke †) giebt eine vortreffliche Zeichnung von ihnen. Ich habe in Bezug darauf nur zu erwähnen, dafs sehr leicht Verwechslungen mit phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde möglich sind. Die Krystalle der letzteren sind nicht selten Combinationen von

---

*) Siehe E. E. Schmid, mikroscopisch-chemische Untersuchung der anorganischen Harnsedimente in Jenaische Annalen für Physiologie u. Medicin, Bd. I, S. 206 ff., 1849.

**) Vogel, Anleitung zum Gebrauch des Mikroscops u. s. w. 1841.

***) C. Schmidt, a. a. O. Fig. IX.

†) Funke, Atlas der physiologischen Chemie. Taf. I, Fig. 1.

zwei rhombischen Prismen [∞ P und $\breve{P}\infty$ *)], welche, da je vier Flächen in einem Punkte zusammenstofsen, theils wegen ihrer gewöhnlich schiefen Lage, trotz der Ungleichheit der vier ein Rechteck bildenden Kanten, von einem tetragonalen Achtflächner nicht unterschieden werden können. Sie lösen sich in Essigsäure, namentlich verdünnter, sehr langsam. Ich erhielt wiederholt als Glührückstand solcher vermeintlicher oxalsaurer Kalkerde, wenn sie durch Schlämmen aus dem Sediment abgesondert werden konnte, nicht kohlensaure Kalkerde, sondern pyrophosphorsaure Talkerde.

Die tetragonalen Krystalle sollen nach Lehmann **) auch entstehen, wenn man verdünnte Lösungen von Kalkerdesalzen mit verdünnten Lösungen von oxalsauren Alkalien kochend mischt; ich habe dabei immer nur den gewöhnlichen Niederschlag erhalten.

Die Zusammensetzung des auf gewöhnliche Weise durch Mischen der Lösungen irgend eines Kalkerdesalzes mit einem oxalsauren Alkalisalze erhaltenen, bei mäfsiger Wärme getrockneten Niederschlags von oxalsaurer Kalkerde ist nach den übereinstimmenden Angaben von Thomson ***), F. C. Vogel †) und Graham ††):

$$CaO + C_2O_3 + 2\ HO.$$

---

*) Siehe Rammelsberg, Handbuch der krystallographischen Chemie, Berlin 1855, S. 134.

**) Lehmann, Lehrbuch der physiolog. Chemie. 2. Aufl. Bd. I, S. 46.

***) Philos. transactions of the royal society of London, for 1808, nach Gmelin, Handb. der Chemie. 4. Aufl. Bd. IV, S. 318.

†) Schweigger, neues Journ. f. Chemie u. Physik. Bd. II, S. 465 (1811); Bd. VII, S. 8 (1813).

††) Diese Annalen XXIX, 4 (1839).

Oxalsaure Kalkerde	78,09
Wasser	21,91.

Allein die Hälfte dieses Wassergehaltes entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in der Luft, rasch im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure. Die Analyse verschiedener Proben eines aus neutralen Lösungen von Chlorcalcium und oxalsaurem Kali erhaltenen Niederschlags gab folgende Resultate :

I.

Aus 2,4740 Grm. wurden durch Glühen erhalten 1,6795 Grm., entsprechend 67,868 pC. kohlensaurer Kalkerde.

0,4775 Grm., geglüht unter einem Strom von trockener Luft, der durch ein Chlorcalciumrohr geführt wurde, vermehrten das Gewicht desselben um 0,0575 Grm., entsprechend 12,042 pC.; das im vorderen Theile der Röhre condensirte Wasser reagirte übrigens vorübergehend sauer.

Die Zusammensetzung ist also :

Oxalsaure Kalkerde	86,82 pC.
Wasser	12,04 „
Summe	98,86 pC.

II.

2,2870 Grm. hinterliefsen nach gehörigem Glühen 1,5470 Grm. kohlensaure Kalkerde, entsprechend 67,044 pC.

1,3125 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd gemengt und geglüht, entwickelten 0,1720 Grm. Wasser, entsprechend 13,104 pC.

Die Zusammensetzung ist danach :

Oxalsaure Kalkerde	86,53 pC.
Wasser	13,10 „.
Summe	99,63 pC.

Beide Resultate weichen von dem Verhältnifs :

Oxalsaure Kalkerde	87,69
Wasser	12,30,

welches die Formel :

$$CaO + C_2O_3 + HO$$

verlangt, nur wenig ab.

Der untersuchte Niederschlag enthielt übrigens eine Spur kohlensaurer Kalkerde.

Er bestand aus Körnern, deren Umrisse allerdings auch bei 300facher Vergröfserung noch nicht deutlich eckig erschienen. Amorph ist er übrigens, wie schon Schleiden*) gegen Valentin bemerkt hat, auch in den ersten Momenten seiner Entstehung nicht; ich halte seine Bildungselemente für rhomboïdische Blättchen.

Um erkennbare Krystalle zu erhalten, liefs ich eine Lösung von neutralem oxalsaurem Kali und von Chlorcalcium, welches, um die Entstehung von kohlensaurer Kalkerde zu vermeiden, mit etwas Salzsäure versetzt war, durch langsame Diffusion zusammentreten. Ich füllte die eine Lösung in ein schmaleres und niedrigeres, die andere in ein weiteres höheres Gefäfs, so dafs beim Einsetzen des ersten in das zweite noch kein Zusammenfliefsen stattfand, und gofs nachträglich mit Vorsicht so viel Wasser zu, dafs dasselbe eben über den Rand des niederen Gefäfses hinübergriff. Sehr bald stellte sich eine weifse Trübung ein von dem Aussehen des gewöhnlichen Niederschlags. Nach drei Monaten nahm ich den Apparat auseinander und sammelte das Ausgeschiedene. Es bestand sichtlich aus zweierlei Krystallaggregaten, aus verzweigten bis 1 MM. breiten und über 1 CM. langen Blättchen (Fig. 3), welche bereits vor vollendetem Auswaschen in Folge zeitweisen Trockenwerdens matt geworden waren,

*) Schleiden, Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik. 1. Aufl. Bd. I, S. 174.

und aus luftbeständigen Dendriten. Die Oberfläche der Blättchen war nicht glatt, sondern bot eine netzförmige Durchkreuzung äufserst schmaler Leisten. Die Dendriten waren aus klinorhombischen Täfelchen (Fig. 4) gebildet, die dachziegelförmig über einander lagen und zugleich strahlig sich ausbreiteten. Die Breite dieser Täfelchen betrug selten 0''',002; der Flächenwinkel an der Spitze 75°. Der Luft ausgesetzt, noch rascher im luftverdünnten Raume, verliert dieses Gemenge Wasser.

0,6880 Grm. hinterliefsen nach gehörigem Glühen 0,4445 Grm., entsprechend 64,607 pC. kohlensaurer oder 82,65 pC. oxalsaurer Kalkerde.

0,8400 Grm. unter einem Strom von trockener Luft geglüht, gaben 0,1475 Grm. Gewichtsvermehrung des vorgesteckten Chlorcalciumrohrs, entsprechend 17,560 pC.; allein mit dem Wasserdampf entwickelten sich zugleich brenzliche Gase und durch den Luftstrom war etwas Kalkerde mit in das Chlorcalciumrohr hinübergeführt.

Eine einige Wochen später genommene Probe von 0,9520 Grm. gab mit chromsaurem Bleioxyd geglüht 0,1500 Grm. Wasser, entsprechend 15,756 pC. und 0,2650 Grm. Kohlensäure.

Zur Aufstellung einer Formel können diese Zahlen natürlich nicht führen, sie entsprechen einem Gemenge der zwei Salze :

$$CaO + C_2O_3 + 2\,HO \text{ und } CaO + C_2O_3 + HO.$$

Dem ersten Salz müssen die gröfseren Krystallblättchen (Fig. 3) gehören; die klinorhombischen Täfelchen (Fig. 4), aus welchen die Dendriten zusammengesetzt sind, stimmen mit der Krystallform des zweiten Salzes. Uebrigens enthielt das Gemenge eine Spur Chlorcalcium.

Die Eigenschaft der oxalsauren Kalkerde, sich reichlich in Salpetersäure aufzulösen und aus dieser Lösung beim Abdampfen auszukrystallisiren, wird bereits von Fourcroy*) als eine characteristische hervorgehoben. Behandelt man einen Ueberschufs der durch Fällung erhaltenen, feinpulverigen oxalsauren Kalkerde mit Salpetersäure anhaltend bei der Siedehitze und filtrirt siedend heifs, so scheiden sich aus dem erkalteten Filtrat nach einigen Stunden Krystalle ab; theils bekleiden sie den Boden der Schale mit einer ziemlich harten Kruste, theils schieben sie sich auf der Oberfläche zu einer Haut zusammen. Dampft man die von der ersten Krystallisation abgegossene Flüssigkeit ein, so erhält man nach abermaligem Abkühlen nur noch eine geringe Menge Krystalle derselben Art. Die Mutterlauge dieser zweiten Krystallisation mufs wieder stark abgedampft werden, ehe sie nach dem Erkalten zu einer abermaligen Ausscheidung disponirt wird; diese Ausscheidung besteht aber nicht mehr aus körniger oxalsaurer Kalkerde, sondern aus breitblätteriger Oxalsäure. Diefs sind die Umstände, unter denen Braconnot's**) Angabe, die oxalsaure Kalkerde werde daran erkannt, dafs ihre salpetersaure Lösung gehörig eingedampft Krystalle von Oxalsäure gäbe, richtig ist. Eine bis zu diesem Grade eingedampfte Lösung und auch die von der auskrystallisirten Oxalsäure abgegossene Mutterlauge liefert übrigens wieder oxalsaure Kalkerde von derselben Beschaffenheit, wie eine in der Siedehitze gesättigte Lösung, wenn man sie mit viel Wasser verdünnt.

Am vollkommensten ausgebildet sind die an der Oberfläche schwimmenden Krystalle. Bei weitem die grofse Mehrzahl derselben bietet sich in der Fig. 5 gezeichneten Lage

---

*) Aus Ann. de chimie VIII, 114, in Crell's chem. Annalen für 1794 Bd. I, S. 452 u. 460.

**) Ann. ch. phys. [3].XVII, 353. 1846.

dar und hat auch keine anderen Flächen aufzuweisen. Diefs erklärt sich aus dem Umstande, dafs die nach oben gekehrte, mit dem Niveau der Flüssigkeit abschneidende Fläche sehr viel breiter ist, als die nach abwärts gekehrte, und den Krystallen die sicherste Auflage gewährt. Der Habitus der Krystalle ist deutlich monoklinoëdrisch. Man kann die als Rhombus erscheinende Fläche (c) mit 0 P, die als Abstumpfung der Mittelecken nur in ihrer linearen Projection auftretende Fläche (b) als (∞ P ∞) bezeichnen; d. h. der Fläche c die beiden Nebenaxen, der Fläche b die Hauptaxe und die schiefe Nebenaxe parallel nehmen. Die Flächen m und n sind dann Prismen vom Zeichen — x P und + x' P, wobei x und x' ebensowohl Zahlen gröfser, wie kleiner als 1 sein können. Der spitze Flächenwinkel der rhombischen Endfläche, oder der spitze Winkel, den die Mittelkanten einschliefsen, beträgt 75°. Aufser diesen Krystallen, deren längster Querdurchmesser 0''',003 selten überschreitet, finden sich vorzüglich noch schiefrhombische Prismen, entstanden durch Vorwalten der Flächen m; selten sind dünne rhombische Tafeln von der Form des durch die Mittelkanten geführten Querschnitts. Sehr häufig erscheinen Zwillinge und zwar nach zweierlei Bildungsgesetzen, wie sie Fig. 6 u. 7 darstellt. In den ersten (Fig. 6) sehe ich, obgleich ich die allerdings sehr stumpfe Kante zwischen den Flächen c und o nicht bemerken kann, die von Brooke beschriebenen Zwillinge des Whewellits, deren Zusammensetzungsfläche + P ∞ ist; die Zusammensetzungsfläche für die zweiten Fig. 7 ist 0 P.

Diesen Krystallen hängt die Salpetersäure sehr hartnäckig an, erst nach langem Abspülen reagirt das mit ihnen in Berührung gestandene Wasser nicht mehr sauer. Aber auch dann sind die Krystalle nicht frei von Salpetersäure, die man jedoch, schon nach der Schwäche der Reaction, als eine aus der Mutterlauge herrührende Verunreinigung ansehen darf.

Durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet sind die Krystalle luftbeständig und verlieren auch im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure kein Wasser.

0,7823 Grm. der durch zweitägiges Liegen an der Luft getrockneten Krystallkruste gaben 0,5245 Grm., entsprechend 67,046 pC. kohlensaurer oder 85,77 pC. oxalsaurer Kalkerde.

1,1215 Grm. der durch Pressen zwischen Fliefspapier getrockneten Krystallkruste liefsen einen Glührückstand von 0,7505 Grm., entsprechend 66,919 pC. kohlensaurer oder 85,61 pC. oxalsaurer Kalkerde.

0,6230 Grm. der durch 20stündiges Verweilen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneten Krystallhaut, mit chromsaurem Bleioxyd gemengt und geglüht, entwickelten 0,0813 Grm., entsprechend 13,05 pC. Wasser, welches jedoch deutlich sauer reagirte und sich beim Versetzen mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Eisenoxydul deutlich roth färbte.

Der Verlust, den die Untersuchung bietet, erklärt sich leicht aus der als Verunreinigung beigemengten Salpetersäure. Die Krystalle sind nach der Formel zusammengesetzt :

$$CaO + C_2O_3 + HO,$$

deren Berechnung giebt :

Oxalsaure Kalkerde	87,69
Wasser	12,30.

Die Krystalle, welche sich aus der Lösung der oxalsauren Kalkerde in Salzsäure ausscheiden, sind bereits von Fritzsche und C. Schmidt untersucht worden.

Fritzsche *) erhält ein Doppelsalz $CaCl + (CaO + C_2O_3) + 7\,HO$, welches jedoch schon bei Berührung mit Wasser zerfällt.

*) Pogg. Ann. XXVIII, 121. (1833).

C. Schmidt *) erhält rhombische Tafeln mit einem spitzen Flächenwinkel von 79° 33′, in denen er ein saures Oxalat vermuthet.

Meine wiederholten Versuche haben zu anderen Resultaten geführt. Ich erhalte aus einer heifs gesättigten Lösung in Säure von der gewöhnlichen Concentration nach dem Erkalten genau dieselben Krystalle, wie aus der salpetersauren Lösung. Das Verhalten beider Lösungen weicht nur in der Beziehung von einander ab, dafs ich aus der salzsauren Lösung nie Oxalsäure habe auskrystallisiren sehen.

Die Krystalle enthalten kein Doppelsalz; diefs geht schon daraus hervor, dafs ihre salpetersaure Lösung durch salpetersaures Silberoxyd schwach genug getrübt wird, um den Salzsäuregehalt als einen zufälligen, einen durch Verunreinigung mit der Mutterlauge veranlafsten anzusehen.

Die Krystalle enthalten kein saures Salz; denn wenn man die salzsaure Lösung, nachdem sie schon eine reichliche Ausscheidung von Krystallen gegeben hat, mit Ammoniak sättigt, und die unlöslich gewordene oxalsaure Kalkerde abfiltrirt, so ist im Filtrat keine Kalkerde zu finden.

0,3919 Grm. im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneter Krystalle liefsen 0,2654 Grm., entsprechend 67,849 pC. kohlensaurer oder 86,80 pC. oxalsaurer Kalkerde.

Die Krystalle haben also ebenfalls die Zusammensetzung:

$$CaO + C_2O_3 + HO.$$

Der ungelöste Theil der oxalsauren Kalkerde setzt sich, nachdem die Siedehitze einige Zeit gewährt hat, aus der salpetersauren wie aus der salzsauren Lösung rasch zu Boden, er ist sehr grobkörnig geworden und zeigt unter dem Mikroscope zahlreiche Krystalle der eben beschriebenen Form.

Durch die vorstehende Untersuchung sind die Widersprüche über die Krystallform der oxalsauren Kalkerde nach

*) Diese Annalen LXI, 307. (1847).

ihrem Vorkommen in den Pflanzen und als Mineral*), dessen wahrscheinlicher Fundort in Ungarn liegt, gelöst. Sandall hat das letztere analysirt und findet die Formel $CaO + C_2O_3 + HO$; Brooke hat ihm den Namen Whewellit gegeben. Brooke's Messungen stimmen vortrefflich mit den eben beschriebenen Formen der aus sauren Lösungen erhaltenen Krystalle. Der Whewellit ist monoklinoëdrisch. Aus den von Brooke gemessenen Kantenwinkeln ergiebt sich **) der spitze Winkel auf der Fläche 0 P in der mit den Flächen ∞ P gebildeten Ecke zu 75° 34′.

Die Uebereinstimmung der oben von mir als 0 P und (∞ P ∞) angenommenen Flächen, c und b in Fig. 5, und der von Brooke ebenso bezeichneten ist danach evident. Dafs das von mir mit m, m′ bezeichnete Prisma, und das von Brooke mit demselben Buchstaben bezeichnete zu derselben Ableitungsreihe — x P gehören, steht ebenfalls fest, dafs beide demselben Werth von x (Brooke setzt $x = \infty$) entsprechen, ist wenigstens sehr wahrscheinlich. Die Flächen c, b, m haben als Spaltungsflächen des Whewellits eine besondere Bedeutung.

Die Zusammensetzungsfläche der Zwillinge des Whewellits ist + P ∞, und die Flächen 0 P, entsprechend den Flächen c und ɔ von Fig. 6, sind dann 141° 4′ gegen einander geneigt; danach habe ich die von mir beobachteten Zwillinge, deren Dimensionen bei ihrer Kleinheit und ihrer

*) Phillips, an elementary introduction to mineralogy. New ed. by Brooke and Miller. London 1852, p. 623.

**) Die Kante ∞ P gegen ∞ P ist 79° 24′ (C)
„ „ ∞ P „ 0 P „ 76° 46′ (B)
folglich der gesuchte Flächenwinkel gegeben durch die Formel:

$$\cos\frac{c}{2} = \frac{\cos\frac{C}{2}}{\sin B},\ c = 75^{0}\ 34'.$$

aus leicht begreiflichen Gründen ungünstigen Lage ich nicht genau messen konnte, allerdings insofern gedeutet, als ich nur berechtigt bin zu behaupten, die Zusammensetzungsfläche gehöre zu der Reihe $+ xP\infty$, und x stehe dem von Brooke gleich 1 gesetzten Werth sehr nahe.

Apparat zum Transportiren und Ueberfüllen gemessener Gasmengen;

von *H. Hlasiwetz.*

(Hierzu Fig. 8 auf Tafel I.)

Bei einer Reihe von Versuchen, bei denen es mir darauf ankam, eine gemessene kleine Menge eines Gases zu einem grofsen Volumen einer anderen Gasart zu bringen, die sich in einem Gasometer befand, war ich genöthigt, hierfür eine passende Vorrichtung zu ersinnen, da ich mich hierzu der Ettling'schen Pipette nicht bedienen konnte.

Der kleine Apparat, der mir diese ersetzen mufste, erfüllte seinen Zweck so gut, dafs ich glaube ihn beschreiben zu sollen, zumal ähnliche Fälle öfters vorkommen können, und mir wenigstens kein besserer dazu bekannt ist.

Die Zeichnung (Fig. 8) macht seine Einrichtung leicht verständlich. *a* ist ein calibrirtes Mefsrohr, von einem Rauminhalt wie er gerade benöthigt wird; das meinige fafste 50 CC. In dasselbe münden zwei Röhren, die durch einen guten Kork gehen, *b*, die im Niveau des Bodens bleibt, und *c*, die bis an die Wölbung des Rohrs geht, dort fast anstöfst und in eine offene Spitze ausgezogen ist. Der andere Schenkel dieses Rohres biegt sich aufserhalb um, läuft parallel

etwas höher als *c* hinauf, ist da wieder gebogen und mit einem starken Quetschhahn *e* versehen, der luftdicht schliefsen mufs.

An dem Rohr *b* befindet sich, ebenfalls mit einem Hahn *f* verbunden, ein Reservoir *d* für die Sperrflüssigkeit, welches wenigstens ein Viertel höher als die Mefsröhre ist und wozu man sehr zweckmäfsig eine Mohr'sche Burette verwenden kann. Der Hahn *f* kann auch ein einfacher Quetschhahn sein, nur braucht man dann bei der Operation einen Gehülfen. Mit Korkstücken und Draht sind die Aufsenröhren so befestigt, dafs der Apparat beim Gebrauche der Gefahr des Zerbrechens nicht ausgesetzt ist.

Bei der Füllung u. s. w. wird er in einen einfachen Halter eingeklemmt. Man bedient sich seiner nun in folgender Weise :

Man öffnet die beiden Hähne *e* und *f* und füllt durch *d* den ganzen Apparat mit der Sperrflüssigkeit, z. B. Quecksilber, an. Die Sperrflüssigkeit mufs bis zum Hahn *e* gestiegen sein und alle Luft verdrängt haben.

Ist sie da angekommen, so schliefst man die Hähne beide und giefst den Ueberschufs der Sperrflüssigkeit aus *d* ganz aus. Nun füllt man den Apparat mit dem betreffenden Gase. Der Gasentwickelungsapparat, der, wenn man mit Quecksilber operirt, einem ziemlichen Druck mufs gewachsen sein, wird mittelst einer beliebig gebogenen Röhre, die in der Zeichnung punctirt ist, bei dem Ende *g* mit einem vulkanisirten Cautchoucrohr verbunden. Aus diesem Rohr, das im Anfange noch mit dem calibrirten Apparat nicht in Verbindung steht, läfst man zuvor die atmosphärische Luft durch das Gas verdrängen. Ist das geschehen, so steckt man das andere Ende von *g* in das bereitstehende offene Ende des mit dem Quetschhahn *e* geschlossenen Cautchoucrohrs und öffnet schnell beide Hähne. Sofort steigt das Gas durch die zweischenklige Röhre

in den Meſscylinder und verdrängt von oben herab die Sperrflüssigkeit, die nunmehr in *d* tritt und dort einen gewissen Stand einnimmt. Hat man bis zu einer beliebigen Höhe den Apparat mit dem Gas gefüllt, so schlieſst man beide Hähne und nimmt sogleich das Gasleitungsrohr aus dem verbindenden Cautchoucröhrchen *e*. Nun ist es, bevor man das Gas an den Ort seiner Bestimmung austreten lassen und messen kann, nothwendig, aus dem Leitungsrohr *g*, dem man eine, dem Zweck gerade entsprechende Form geben muſs, auch die atmosphärische Luft zu verdrängen, und dieſs geschieht, wenn man einige Blasen des Gases (nachdem man *d* mit der Sperrflüssigkeit wieder vollgefüllt hat) durch Oeffnen beider Hähne in eine Schale mit derselben Flüssigkeit treten läſst, unter die man das Leitungsrohr getaucht erhält. Schlieſst man dann die Hähne, so dringt so viel Flüssigkeit in das Leitungsrohr, daſs es seine Mündung sperrt, und in diesem Zustande transportirt man das Gas dorthin, wo es durch dasselbe Rohr entlassen werden soll. Zuvor aber läſst man den Apparat eine Zeit lang in einem Halter eingeklemmt stehen, und ihn, da man ihn vielleicht mit den Händen erwärmt hatte, die Lufttemperatur annehmen. Ehe man das Volumen des Gases abliest, ist es nöthig, den Hahn *f* für einen Augenblick zu öffnen, um die Flüssigkeit im Meſsrohr und im äuſseren Rohr sich ins Gleichgewicht setzen zu lassen.

Diese erste Messung ergiebt ein Volumen Gas $= v_1$ von der Spannung e_1 = dem Barometerstand b_1 mehr der, bei dieser ersten Messung beobachteten Niveaudifferenz d_1 des Quecksilbers. Dieses Volumen auf die Spannung *b* des Barometerstandes reducirt geht über in $V_1 = v_1 \cdot \frac{b + d_1}{b}$.

Nachdem man nun durch Oeffnen der Hähne das benöthigte Volumen Gas vermöge des Drucks, den die Flüssigkeitssäule in *d* ausübt, hat austreten lassen, liest man wieder ab.

Diese zweite Messung ergiebt wieder ein Volumen v_2 von der Spannung $e_2 = b + d_2$ (d_2 = die, bei der zweiten Messung beobachtete Niveaudifferenz des Quecksilbers) und dieses Volumen v_2 auf denselben atmosphärischen Druck reducirt geht über in $V_2 = v_2 \cdot \frac{b + d_2}{b}$.

Demnach beträgt das ausgetretene Gasvolumen auf b reducirt :

$$(V_1 - V_2) = R^{*}) = \frac{1}{b} [v_1 \cdot (b + d_1) - v_2 \cdot (b + d_2)].$$

Arbeitet man mit einer andern Sperrflüssigkeit, so mufs natürlich die Reduction auf Quecksilber stattfinden.

Ueber ein neues Verfahren, Aschen für die Analyse darzustellen;

von *Demselben.*

(Hierzu Fig. 9 auf Tafel I.)

Zur Ausführung desselben bediene ich mich mit bestem Erfolg folgenden Apparats (Fig. 9) :

Ein grofses Fafs *a* mit Wasser gefüllt dient als Aspirator und saugt die Luft durch die glühend gemachte Kohle der einzuäschernden Substanz, die man in das Gefäfs *b*, die Pfeife, geschüttet hat. Dieses Gefäfs steckt luftdicht in einer trockenen leeren zweihalsigen Flasche, die mit zwei anderen, welche bis ungefähr zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt sind, in Verbindung steht und in denen die Verbrennungs-

---

*) *R* bezieht sich auf den, bei dem Versuche abgelesenen Barometerstand *b*, und ist natürlich schliefslich auf den Normalbarometerstand zu reduciren. Ebenso ist die Correctur auf die Normaltemperatur selbstverständlich.

producte zurückgehalten werden. Vulkanisirte Cautchoucröhren verbinden die einzelnen Theile und durch einen Schlauch oder ein Bleirohr communicirt der Aspirator mit dem Verbrennungsapparat, so dafs sich nach Bequemlichkeit der Aspirator ganz aufserhalb des Laboratoriums, vielleicht im Hofe, oder überhaupt am besten da befinden kann, wo er unmittelbar durch fliefsendes Wasser gefüllt werden kann. Dieses Fafs darf nicht zu klein sein, denn die Operation mufs ohne Unterbrechung beendigt werden können *).

Dasjenige, dessen ich mich bediene, fafst circa 10 Eimer und braucht bei einer Ausflufsöffnung von ¼ Zoll Durchmesser fast 1½ Stunden, um sich zu entleeren. Unten ist ein Hahn eingesetzt; in das Spundloch, durch das es vor dem Gebrauch gefüllt wird, pafst ein Kork, durch den eine Glasröhre geht, auf die der verbindende Schlauch aufgesteckt wird.

Die Communicationsröhren haben eine Weite von vier Linien. Dem Verbrennungsgefäfs habe ich nach vielen Versuchen die cylindrische Form gegeben; besonders wenn die Kohle schwer verbrennlich ist, kann man nur in einem solchen die Verbrennung unterhalten. Es ist sieben Zoll lang und 1¼ Zoll weit, verengt sich nach unten in eine Spitze vom Durchmesser der Verbindungsröhren und wird am besten unmittelbar ohne Kork in den Hals der Flasche eingeschliffen und wenn nöthig verkittet. Ein Siebboden von Platin mit 6 bis 8 kleinen Löchern verhindert, dafs Kohle oder Asche in die Flasche fällt.

Für leicht verbrennliche Kohlen (Blätter, Wurzeln u. dgl.) wende ich ein konisches, trichter- oder tiegelförmiges Gefäfs an.

---

*) Diejenigen, in denen das Baumöl versendet wird, von hartem Holz, ölgetränkt und vollkommen luftdicht, sind hierzu sehr passend. Man ersteht sie um ein sehr Geringes bei jedem Kaufmann.

Zu meinen vorläufigen Versuchen, die zunächst nur die Brauchbarkeit des Apparats beweisen sollten, habe ich mir dasselbe von Eisenblech fertigen lassen; ich ersetze es jedoch in der Folge durch eines von Porcellan.

Der Gebrauch des Apparats ist nun sehr einfach.

Die zu veräschernde Substanz wird, wenn es nöthig ist, passend zerkleinert. Es ist hierauf einige Sorgfalt zu verwenden, das Pulverförmige abzusieben und überhaupt erst dann zu verkohlen, wenn ein gehöriges Zerreifsen der Substanz erreicht ist, um eine möglichst lockere Kohle zu erzielen.

Das Verkohlen der gewogenen Menge geschieht in einem geräumigen glasirten Porcellantiegel mit aufgesetztem Deckel. Sobald die Gase aufhören zu brennen, wirft man die schwach glühende Kohle durch einen Trichteraufsatz in die Pfeife und läfst nun sofort anfangs in schwachem Strahl das Wasser ausfliefsen. Das Eintragen der Kohle in das Verbrennungsgefäfs kann mit gehöriger Vorsicht ausgeführt ohne Verlust geschehen; die Ermittelung der Aschenmenge, die einer gegebenen Menge Substanz entspricht, ist ziemlich eben so genau, als wenn man sich eines hessischen Tiegels oder der Muffel bedient hat. Die Kohle glüht nun in dem Mafse lebhaft fort und veräschert sich, als man in stärkerem oder schwächerem Strahl das Wasser ausfliefsen läfst.

Für leicht verbrennliche Substanzen genügt bei einem Durchmesser des Hahns von ½ Zoll meistens nur Viertelstellung desselben, für Samen und ähnliche dichte Kohlen mufste durchschnittlich ¾ Stellung angewendet werden.

Man mufs sehr darauf achten, dafs die Hitze nicht zu grofs wird, denn bei ganz geöffnetem Hahn z. B. kann sie sogleich zur Weifsgluth werden, und wenn auch ein Verlust an flüchtigen Bestandtheilen nicht zu befürchten ist, so schmelzen dann doch die Aschen und schliefsen noch viel Kohle

ein. Das Verglühen erfolgt sehr regelmäfsig und schnell, etwa in $\frac{1}{12}$ der Zeit, die man zum Einäschern in der Muffel braucht. Will man es ganz gleichmäfsig vor sich gehen lassen, so kann man dem Fafs die Einrichtung einer Mariotte'schen Flasche geben, indem man ein Glasrohr in dasselbe einführt, mit dem man den Schlauch verbindet.

Von Zeit zu Zeit schürt man mit einem Platindraht die glimmende Masse zusammen und achtet darauf, dafs sich kein Krater darin bildet, in welchem die Temperatur leicht so hoch wird, dafs die Asche schmilzt.

Ist endlich das Ganze verglüht, so schüttet man es vorsichtig in eine Platinschale aus und läfst die letzten kleinen Antheile Kohle, die der Asche in der Regel beigemischt sind, über der Weingeistlampe abbrennen, was immer sehr schnell beendigt ist, wenn man ein Sintern und Schmelzen der Asche verhindert hatte.

Die Flüssigkeit aus den Woulfe'schen Flaschen vereinigt man mit den andern Lösungen; die leere Flasche, in der die Verbrennungspfeife steckt, spült man gleichfalls mit Wasser aus. Diese Flüssigkeiten enthalten Kohlensäure, eine kleine Menge Chlor und etwas Ammoniak, je nach der Natur der eingeäscherten Substanz auch eine Spur eines feuerbeständigen Rückstands und Phosphorsäure, die jedoch nur mit molybdänsaurem Ammoniak nachzuweisen ist.

Es sind in meinem Laboratorium von mir und Anderen schon viele Versuche mit diesem Apparat, der, wie man sieht, die Einrichtung einer Tabakspfeife hat, vorgenommen worden, die vollkommen für seine Brauchbarkeit sprachen und mich bewogen, ihn zur Benutzung anzuempfehlen.

Das Verfahren hat in der That vor den gebräuchlichen Methoden das voraus, dafs es keiner der Vorsichtsmafsregeln bedarf, die seither zur Vermeidung von Verlusten an Chlor u. s. w. von Rose, Wackenroder und Strecker vor-

geschlagen wurden. Es ist vollkommen verhindert, dafs sich irgendwie fremde Asche beimischt, man arbeitet sehr schnell, sieht das Fortschreiten der Verbrennung und kann sie reguliren, und endlich ist es entschieden das Wohlfeilste, denn die Verbrennung braucht nicht durch eine äufsere Wärmequelle, mit Kohlen oder Spiritus, unterhalten zu werden. Man wird dem Apparat vielleicht seine Gröfse und Unbeholfenheit vorwerfen, allein es läfst sich, wie bemerkt (und wie es auch bei mir der Fall ist), leicht die Einrichtung so treffen, dafs er aufserhalb des Locals, worin gearbeitet wird, sich befindet; mittelst eines Schlauches läfst sich die Communication mit dem eigentlichen Aschenapparat auf grofse Entfernungen hin bewerkstelligen *).

Ueber das Verhalten einiger Säuren im thierischen Organismus;

nach *C. Bertagnini* **).

Die Umwandlung der Benzoësäure zu Hippursäure, welche nach dem Einführen der ersteren in den thierischen Organismus vor sich geht, und die analoge Umwandlung der Nitrobenzoësäure zu Nitrohippursäure veranlafsten Bertagnini,

*) Ich will noch bemerken, dafs man sich dieses Aspiratorfasses auch sehr zweckmäfsig zum Abdampfen bei niederen Temperaturen, im Wasserbade u. s. w. bedienen kann. Man läfst dann über die in einem Kolben, oder einem anderen passenden Gefäfse befindliche Flüssigkeit trockene Luft oder vielleicht Kohlensäure saugen; dadurch, dafs die Wasserdämpfe immer schnell entfernt werden, ist das Eindampfen bald beendigt. Die dazu nöthige Vorrichtung wird sich Jeder leicht construiren.

**) Im Auszug aus Il nuovo Cimento I, 363.

auch für einige andere organische Säuren zu untersuchen, inwiefern sie innerlich genommen umgewandelt werden.

Krystallisirte *Camphersäure* konnte in Dosen von 0,5 Grm. wiederholt ohne den geringsten Nachtheil eingenommen werden; während zwei Tagen wurden etwa 12 Grm. derselben genommen. Der in dieser Zeit gelassene Harn war stark sauer, und enthielt unveränderte Camphersäure. Nach dem Eindampfen desselben auf $\frac{1}{8}$ des ursprünglichen Volums und Zusatz von Salzsäure trat Trübung und Ausscheidung einer geringen Menge einer krystallisirten Substanz ein; mehr von dieser löste sich bei dem Schütteln des Harns mit Aether in dem letzteren, und schied sich bei dem Verdampfen des Aethers in braunen Krystallen ab. Durch Behandeln derselben mit Kalkmilch, Zersetzen des gebildeten löslichen Salzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Substanz aus Wasser wurden mehrere Gramme einer vollkommen weifsen stickstofffreien Säure erhalten, die alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung der Camphersäure besafs :

	gefunden	berechnet ($C_{20}H_{16}O_8$)
Kohlenstoff	60,01	60,00
Wasserstoff	7,93	8,00.

Die durch Destillation der Camphersäure und Umkrystallisiren des Products aus Alkohol erhaltene *wasserfreie Camphersäure* konnte in Dosen von mehreren Grammen genommen werden, ohne nachtheilig zu wirken. Der während des Einnehmens gelassene Harn reagirte stark sauer, und ergab bei der eben angegebenen Behandlung gewöhnliche Camphersäure. Die wasserfreie Camphersäure erleidet also in dem Inneren des Organismus keine andere Umwandlung, als dafs sie 2 Aeq. Wasser aufnimmt.

Salicylsäure wurde in stündlich wiederholten Dosen von 25 Centigramm eingenommen, und damit während zwei Tagen

fortgefahren, in welcher Zeit etwa 6 Grm. der Säure genommen wurden. Am ersten Tage zeigten sich keine Störungen der Gesundheit, am zweiten anhaltendes Ohrensausen und ein Gefühl von Betäubung. Die gleichen Symptome zeigten sich bei einem zweiten Versuche, wo die Salicylsäure in denselben Dosen gegeben und im Ganzen 7,5 Grm. eingenommen wurden. Schon eine Stunde nach dem Einnehmen der ersten Dose färbte sich der Harn auf Zusatz von Eisensalzen violett, welche Eigenschaft desselben während der Dauer des Versuchs zunahm und, wenn auch nur schwach, noch 48 Stunden nach Beendigung des Versuchs bemerkbar war. Der Harn war sauer, wie es gewöhnlich der Fall ist. Er wurde auf ein kleines Volum eingedampft, die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Salzen getrennt, mit Salzsäure stark angesäuert und wiederholt mit Aether geschüttelt; die ätherischen Lösungen hinterliefsen bei dem Verdunsten eine stark saure wässerige Flüssigkeit, die bei weiterem Verdampfen Krystalle gab, letztere wurden durch Auspressen, Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Die so erhaltene krystallinische Substanz erwies sich indessen als ein Gemenge feiner Nadeln mit dicken und glänzenden Krystallnadeln, welche letzteren beim Erhitzen sich verflüchtigten, während die ersteren bei höherer Temperatur sich unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes zersetzten. Beide Gemengtheile konnten durch Erhitzen auf 140 bis 150° in einem Luftstrom vollständig getrennt werden; das sich Verflüchtigende erwies sich als Salicylsäure; das sich nicht Verflüchtigende wurde aus der Lösung in siedendem Wasser, welcher etwas Thierkohle zugesetzt war, in reinen Krystallen erhalten. Die letztere Substanz war stickstoffhaltig, und ergab die Zusammensetzung $C_{18}H_9NO_8$.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	55,59	55,75	55,38
Wasserstoff	4,77	4,86	4,61
Stickstoff	7,44	—	7,17
Sauerstoff	32,20	—	32,84
	100,00.		

Diese Zusammensetzung entspricht der Annahme, dafs die Salicylsäure, wie die Benzoësäure und die Nitrobenzoësäure, in dem Organismus eine gepaarte Verbindung mit Glycocoll eingehe :

$$\underset{\text{Salicylsäure.}}{C_{14}H_6O_6} + \underset{\text{Glycocoll.}}{C_4H_5NO_4} - 2\,HO = \underset{\text{Neue Säure.}}{C_{18}H_9NO_8}$$

Mit dieser Betrachtungsweise stimmen auch die Zersetzungen der neuen Säure überein. Wird dieselbe nur während einiger Minuten mit rauchender Salzsäure zum Sieden erhitzt, so krystallisirt sie bei dem Erkalten der Flüssigkeit unverändert heraus. Bei mehrstündigem Sieden der neuen Säure mit Salzsäure wird die erstere aber zerlegt, und aus der mit Stückchen kohlensauren Kalks neutralisirten Flüssigkeit kann man dann mittelst Aether Salicylsäure ausziehen; neben der Salicylsäure wird bei dieser Zersetzung Glycocoll frei.

Die neue Säure, welche Bertagnini zur Erinnerung an die Aehnlichkeit ihrer Constitution mit der der Hippursäure *Salicylursäure* nennt, krystallisirt aus ihrer heifsen wässerigen Lösung in concentrisch gruppirten dünnen glänzenden Nadeln. Sie schmeckt bitter, und reagirt stark sauer. Sie löst sich reichlich in siedendem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich in Aether. Ihre Lösungen besitzen in hohem Grade die Eigenschaft, Eisenoxydsalze violett zu färben; die Färbung verschwindet auf Zusatz concentrirter Säuren. Sie schmilzt bei etwa 160° ohne Gewichtsverlust, und erstarrt bei dem Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen Masse. Gegen 170° beginnt sie sich zu bräunen und unter Verflüchtigung von Salicylsäure zu zersetzen; bei stärke-

rem Erhitzen schwillt die Masse auf, entwickelt Ammoniak und hinterläfst Kohle, welche ohne Rückstand verbrennbar ist.

Der Einwirkung von Alkalien scheint die Salicylsäure in höherem Grade zu widerstehen, als der der Säuren. Bei stundenlangem Kochen derselben mit überschüssigem Barytwasser tritt nur eine unerhebliche Entwickelung von Ammoniak ein, und die Säure bleibt im Wesentlichen unverändert. Bei dem Kochen der Säure in wässeriger Lösung mit Bleihyperoxyd entfärbt sich dieses und die Säure wird zersetzt; bei dem Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich kleine glänzende Nadeln aus.

Die Salicylursäure bildet leicht Salze, welche gut krystallisiren. Sie zersetzt die kohlensauren Salze von Baryt und Kalk in der Wärme unter Aufbrausen; aus dem Filtrat krystallisiren ihre Verbindungen mit diesen Basen. Das Barytsalz bildet ziemlich dicke, harte und durchsichtige Prismen und ist schwer löslich in kaltem Wasser; die Krystalle verlieren bei dem Erhitzen Wasser, schmelzen dann und zersetzen sich zugleich unter Verkohlung und Entwickelung von Ammoniak nebst einer öligen, nach Phenol riechenden Flüssigkeit. Das Kalksalz bildet Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Es existirt noch ein anderes, in Wasser unlösliches Kalksalz, welches durch vorsichtigen Zusatz kleiner Mengen von Kalkmilch zu einer heifsen Lösung von Salicylursäure erhalten wurde; in einem gewissen Zeitpunkt gesteht die Flüssigkeit zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Masse, welche sich nicht in siedendem Wasser lösen. Bertagnini vermuthet, dafs die Salicylursäure eine zweibasische Säure sei.

Anissäure, von welcher in zwei Tagen etwa 6 Grm. ohne andere Folgen, als dafs ein Gefühl von Schwere im Magen empfunden wurde, eingenommen wurden, ging unverändert in den Harn über. Der letztere reagirte stark sauer, und gab

nach dem Eindampfen und Versetzen mit Salzsäure bei dem Schütteln mit Aether an diesen Anissäure ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt die Zusammensetzung gab :

	Gefunden	Berechnet ($C_{16}H_8O_6$)
Kohlenstoff	63,16	63,15
Wasserstoff	5,42	5,26.

Ueber die Anilotinsäure; nach *R. Piria.*

Piria*) hatte bezüglich der Einwirkung der Salpetersäure auf Salicin angegeben, dafs bei Anwendung schwächerer Säure (von 15 bis 20° B.) Helicin oder Helicoïdin entstehe, bei Anwendung stärkerer Säure (von 24° B.) eine als Anilotinsäure bezeichnete, der Nitrosalicylsäure sehr ähnliche stickstoffhaltige Säure, bei abgeänderter Concentration der Säure und verschiedener Temperatur auch Nitrosalicylsäure und Pikrinsäure, bei Anwendung concentrirter Salpetersäure endlich Pikrinsäure und Oxalsäure. H. Major**) erhielt aus einer durch Schütteln von 1 Th. Salicin mit 10 Th. Salpetersäure von 20° B. in einer verschlossenen Flasche dargestellten Lösung bei 10 bis 15° nur sehr langsam sich ausscheidende Krystalle, die sich zum gröfsten Theile, mit Hinterlassung von nur wenig Helicin, in Aether lösten; die ätherische Lösung gab gelbliche Krystalle einer Säure, deren Eigenschaften den für die Anilotinsäure angegebenen entsprachen, und welche namentlich mit Eisenoxydlösungen blutrothe Färbung gab; nach der Zusammensetzung des Silbersalzes, welche = AgO, $C_{14}H_4(NO_4)O_5$ gefunden wurde, erklärte Major die Anilotinsäure für identisch mit der Nitrosalicylsäure.

*) Diese Annalen LVI, 65.

**) Das Laboratorium der Universität Christiania (Christiania 1854), S. 84; Liebig u. Kopp's Jahresber. f. 1854, S. 628.

Piria*) selbst nahm hiervon Anlafs, seine ausführlichere Untersuchung der Anilotinsäure nochmals mitzutheilen, welche, 1846 in dem I. Bd. der *Annali delle Università Toscane, sezione delle scienze cosmologiche*, p. 134 veröffentlicht, aufserhalb Italien nicht bekannt geworden zu sein scheint.

Hiernach hängt die Bildung der Anilotinsäure weniger von der Concentration der angewendeten Salpetersäure, als von der Gegenwart von Untersalpetersäure ab, welche letztere bei der ersten Einwirkung der Säure auf das Salicin entsteht. Zur Darstellung der Anilotinsäure ist die Anwendung einer schwachen, aber mit Stickoxyd gesättigten und defshalb an Untersalpetersäure reichen Säure vorzuziehen; bei Anwendung concentrirterer Säure erhält man die Anilotinsäure mit etwas Nitrosalicylsäure verunreinigt, von welcher sie nur schwierig vollständig befreit werden kann. Man bringt in ein mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenes Glas 1 Theil gepulvertes Salicin und 6 bis 8 Th. Salpetersäure von 20° B., verschliefst das Glas luftdicht, und stellt es an einen kühlen Ort; das bei der ersten Einwirkung entstehende Stickoxyd kann dann nicht entweichen und veranlafst die Bildung von Untersalpetersäure, welche der Flüssigkeit eine grüne Färbung mittheilt; nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Anilotinsäure aus. Läfst man die Einwirkung hingegen in einem offenen Gefäfse, unter sonst gleichen Umständen, vor sich gehen, so färbt sich die Flüssigkeit nur gelb und es bildet sich nur Helicin.

Die Anilotinsäure krystallisirt in langen dünnen zugespitzten Prismen, schmeckt adstringirend und sehr bitter, ist geruchlos. Sie löst sich nur sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in warmem, und scheidet sich aus dieser Lösung in Krystallen aus. In siedendem Wasser löst sie sich theilweise, aber das ungelöst Bleibende verliert das Krystallwasser und wird zu

*) Il nuovo Cimento II, 299.

einem schweren krystallinischen Pulver. Sie löst sich leicht in Alkohol und in Aether.

Die wässerige Lösung der Anilotinsäure ist farblos, röthet stark Lackmus, und färbt sich auf Zusatz von Alkalien gelb. Sie fällt nicht die Salze des Kupfers, Silbers, Quecksilbers, Baryts, Kalks, Zinks, Mangans und der Magnesia, noch die neutralen Bleisalze, giebt aber mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie intensiv rothe Färbung, ohne einen Niederschlag zu bilden.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf die Anilotinsäure in der Kälte nicht ein, löst sie beim Erwärmen ohne sie zu zersetzen, und scheidet sie bei dem Erkalten der Lösung in kleinen, von Krystallwasser freien Krystallen ab.

Die krystallisirte Säure enthält 12,8 pC. Krystallwasser, welches sich an der Luft bei 100°, im leeren Raume schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt. Die vom Krystallwasser befreite Säure schmilzt bei dem Erwärmen zu einer klaren, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Bei der Destillation verflüchtigt sie sich zum Theil, zum Theil zersetzt sie sich unter Zurücklassung eines kohligen, zuletzt sich unter schwacher Verpuffung entzündenden Rückstands.

Die Anilotinsäure bildet Salze, welche meistens löslich und krystallisirbar sind. Die neutralen Salze sind weifs, die Salze mit überschüssiger Basis sind gelblich. Bei Zusatz einer Säure zu den gelblichen Lösungen verschwindet die Farbe, und die Anilotinsäure scheidet sich in weifsen voluminösen Flocken aus.

Die Analysen ergaben die Zusammensetzung der getrockneten Säure = HO, $C_{14}H_4NO_9$ und die der krystallisirten Säure = HO, $C_{14}H_4NO_9$ + 3 HO.

	Getrocknete Säure			Krystallisirte Säure		
	Gefunden		Berechnet	Gefunden		Berechnet
C	45,75	45,63	45,95	40,00	40,00	40,00
H	3,00	2,93	2,73	4,21	3,93	3,86
N	7,69	7,69	7,65	—	—	6,67
O	43,56	43,75	43,67	—	—	49,47.

Die Anilotinsäure hat somit gleiche Zusammensetzung, wie die Nitrosalicylsäure. Doch hält Piria beide für verschieden, und stützt sich dabei auf folgende Unterschiede. Die Nitrosalicylsäure, aus Indigo dargestellt, sei leicht löslich in siedendem Wasser, scheide sich beim Abkühlen dieser Lösung in von Krystallwasser freien Krystallen ab, bilde mit

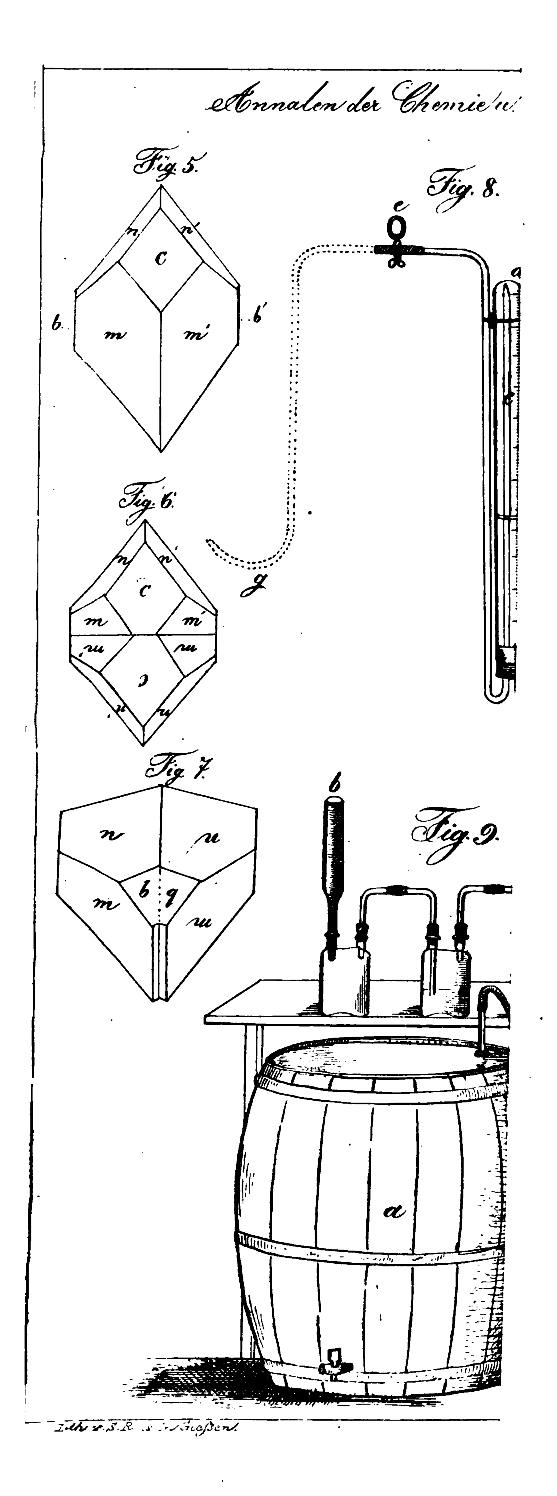
Kali und mit Ammoniak krystallisirbare gelbe Salze, und mit Silberoxyd ein lösliches Salz. Die Anilotinsäure löse sich in siedendem Wasser nur wenig und werde in Berührung mit demselben gröſstentheils zu einem von Krystallwasser freien krystallinischen Pulver, enthalte im krystallisirten Zustande 3 Aeq. Krystallwasser, und bilde mit Kali und mit Ammoniak weiſse Salze, mit Silberoxyd ein unlösliches Salz.

Ueber metallisches Uran;
nach *Peligot**).

Man giebt Natrium in einen glasirten Porcellantiegel, überdeckt das Natrium mit trockenem Chlorkalium und dann mit einer Mischung von Chlorkalium und Uranchlorür (das Chlorkalium wird beigemischt, um die Einwirkung des Natriums auf das Uranchlorür zu mäſsigen), setzt den Porcellantiegel in einen mit Kohlenpulver ausgeschlagenen und verschlossenen irdenen Tiegel, erhitzt bis die Einwirkung des Natriums auf das Uranchlorür eintritt, und bringt alsdann sogleich den Tiegel in einen Gebläsofen, wo man ihn während 15 bis 20 Minuten zum Hellrothglühen erhitzt. In dem erkalteten Tiegel findet sich eine Schlacke, welche Kügelchen von Uran enthält. Dieses Metall ist etwas hämmerbar, hart, wird aber doch durch Stahl geritzt. Seine Farbe ist der des Nickels oder Eisens ähnlich; an der Luft läuft es bald unter gelblicher Färbung an. Bei Rothglühhitze oxydirt es sich unter lebhafterem Erglühen, und überzieht es sich mit einer voluminösen Schichte von schwarzem Oxyd, welche das Innere des Metalls schützt. Das spec. Gewicht des Urans ist = 18,4.

*) Compt. rend. XLII, 73.

Ausgegeben den 9. Februar 1856.


Fig. 5.
n
n'
c
b
m
m'
b'
Fig. 6.
n
n'
c
m
m'
u
u
o
u
u
Fig. 7.
n
u
m
b
q
u
Fig. 8.
e
a
g
b
Fig. 9.
a

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XCVII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Verbindungen der Arachinsäure;

von *H. Scheven* und *A. Göfsmann.*

Die folgende kleine Arbeit ist als eine Ergänzung der im Bd. LXXXIX, S. 1 dieser Annalen mitgetheilten Untersuchung über die im Erdnufsöl enthaltene eigenthümliche fette Säure, für die der Name Arachinsäure vorgeschlagen wurde, zu betrachten. Sie enthält die Beschreibung der Salze derselben, sowie die des Arachamids und des Arachins.

Arachinsaures Kali, $\dot{K}C^{40}H^{39}O^{3}$. Arachinsäure wurde mit einer concentrirten Kalilauge bis zur vollständigen Vereinigung gekocht, wozu ein mehrtägiges Kochen erforderlich war. Die überschüssiges Kali enthaltende Masse wurde bei gelinder Wärme zur Trockne eingedampft und durch längeres Stehen in offener Schale der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt, um den gröfsten Theil des überschüssigen Aetzkalis in kohlensaures Kali zu verwandeln und so in eine in Alkohol unlösliche Form überzuführen, hierauf aus dem so erhaltenen Pulver das arachinsaure Kali mit 95procentigem Alkohol ausgezogen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Wendet man nur so viel Alkohol an, als direct zur Lösung in gelinder Wärme erforderlich ist, so erstarrt die Lösung zu einer durchsichtigen Gelatine, die beim Austrocknen auf Fliefspapier zu einem lockeren, krystallinischen Pulver zerfällt.

Nimmt man mehr Alkohol, so scheidet sich dieselbe Verbindung nach kürzerem oder längerem Stehen in deutlicher ausgebildeten Krystallen ab.

0,405 Grm. Salz lieferten 0,273 KCl + $PtCl^2$, entsprechend 13,01 pC. Kali; der nach der Formel des neutralen Kalisalzes berechnete Kaligehalt ist 13,48. Wird diefs neutrale Salz in dem 15- bis 20fachen kochenden Wasser gelöst, so findet eine klare Auflösung statt; verdünnt man diese mit dem 30- bis 40fachen Wasser, so scheidet sich das saure arachinsaure Kali in glänzenden Blättchen ab.

Arachinsaures Natron, $\dot{N}aC^{40}H^{39}O^3$; wurde auf dieselbe Weise, wie das Kalisalz dargestellt und zeigte ähnliche Eigenschaften.

Arachinsaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^4$, $C^{40}H^{39}O^3$. Eine mäfsig concentrirte alkoholische Lösung der Arachinsäure wurde mit Ammoniak im Ueberschufs gesättigt und wohl verwahrt zum langsamen Erkalten hingestellt. Hierbei schied sich das arachinsaure Ammoniumoxyd in reichlicher Menge in Form deutlicher nadelförmiger Krystalle ab, die nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur in ein weifses, lockeres Krystallpulver zerfielen. Dieses neutrale Salz giebt schon beim Liegen an der Luft in gewöhnlicher Temperatur nach und nach Ammoniak ab; seine Analyse ist daher mit Schwierigkeiten verknüpft und wurde, da kein Zweifel über die Natur der Verbindung sein konnte, nicht ausgeführt. Da, wo dasselbe als Ausgangsverbindung für die Darstellung anderer Salze diente, wendeten wir stets eine noch schwach ammoniakalisch reagirende alkoholische Lösung desselben an.

Arachinsaure Magnesia, $\dot{M}gC^{40}H^{39}O^3$. Eine alkoholische Lösung von arachinsaurem Ammoniak wurde mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia im Ueberschufs versetzt und der hierdurch entstandene, anscheinend amorphe Niederschlag in der Siedehitze gelöst.

Die neutrale arachinsaure Magnesia scheidet sich alsdann zunächst von der Oberfläche in sternförmig gruppirten Prismen ab, die später die Glaswandung des Krystallisationsgefäfses überziehen. Durch Umkrystallisiren gereinigt und hierauf getrocknet bildet sie ein lockeres, etwas glänzendes, weifses krystallinisches Pulver, schwerlöslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2965 Grm. des Salzes liefern 0,0186 $\dot{Mg}$ = 6,27 pC. $\dot{Mg}$; das neutrale Salz mufs 6,19 pC. enthalten.

Ein vollkommen neutrales Magnesiasalz zu erhalten bietet einige Schwierigkeiten dar. Wascht man nämlich die nach Angabe dargestellte Verbindung länger aus, als nothwendig, oder mit heifsem Alkohol, so bleibt eine basische Verbindung auf dem Filtrum zurück; so konnten wir bei ein und derselben Verbindung den Magnesiagehalt auf 8,6 bis 9,24 pC. steigern; ebenso erhält man ein Gemisch von neutralen und basischen Verbindungen, wenn man eine reine Arachinsäurelösung direct mit einem Ueberschufs essigsaurer Magnesialösung versetzt. Es sind diefs Eigenthümlichkeiten, die bereits bei andern in dieser Fettsäurereihe höher liegenden Gliedern beobachtet sind, bei der Arachinsäure aber wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Salze besonders hervortreten.

In derselben Weise, wie das Magnesiasalz, wurden auch die Verbindungen der Arachinsäure mit den andern alkalischen Erden dargestellt; sie verhalten sich ähnlich, sind nur schwerer löslich, als das Magnesiasalz.

Arachinsaurer Baryt, $\dot{Ba}C^{40}H^{39}O^{3}$, bildet ein leichtes, lockeres, weifses krystallinisches Pulver; löslich in gröfseren Mengen siedenden Alkohols, unlöslich in Wasser.

0,401 Grm. lieferten 0,1205 $Ba\dddot{S}$ = 19,72 pC. Ba; das neutrale Salz enthält 20,15 Ba.

Arachinsaurer Strontian, $\dot{Sr}C^{40}H^{39}O^{3}$, ist dem Barytsalz höchst ähnlich, er ist nur leichter löslich in siedendem

Alkohol und scheidet sich beim Erkalten als deutlich krystallinisches Pulver ab.

0,3110 Grm liefern 0,0778 $\dot{Sr}\dddot{S}$ = 14,0 pC. $\dot{Sr}$; das neutrale Salz enthält 14,6 $\dot{Sr}$.

Arachinsaurer Kalk, $\dot{Ca}C^{40}H^{39}O^{3}$, bildet ein sehr lockeres, etwas glänzendes Pulver.

Arachinsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}C^{40}H^{39}O^{3}$. Wird eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kupferoxyd zu einer neutralen Lösung von arachinsaurem Ammoniak gefügt, so entsteht ein blaugrüner, anfangs amorpher Niederschlag, der bei längerem Stehen nach und nach krystallinisch wird und aus neutralem arachinsaurem Kupferoxyd besteht. In einer hinreichenden Menge siedenden Alkohols gelöst scheidet es sich beim allmäligen Erkalten als deutlich krystallinisches Salz mit nadelförmigem Gefüge aus. Getrocknet bildet es ein lockeres, blaugrünes, in höherer Temperatur schmelzendes krystallinisches Pulver.

I. 0,342 Grm. dieser Verbindung liefern 0,0385 $\dot{Cu}$ = 11,257 pC.

II. 0,460 Grm. liefern 0,0533 $\dot{Cu}$ = 11,57 pC.

III. 0,2715 Grm. liefern 0,706 Kohlensäure und 0,2855 Wasser.

IV. 0,3405 „ „ 0,8765 „ „ 0,3525 „

	berechnet				
C^{40}	70,03	—	—	70,90	70,19
H^{39}	11,38	—	—	11,66	11,50
O^{3}	7,01	—	—	—	—
CuO	11,58	11,25	11,57	—	—
	100,00.				

Arachinsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}C^{40}H^{39}O^{3}$. Auf dieselbe Weise, wie das Kupfersalz dargestellt, bildet es zunächst einen amorphen Niederschlag, der für sich getrocknet dem Chlorsilber ähnlich sieht, im Lichte jedoch nur einen schwachen violetten Schein annimmt; in siedendem Alkohol löst sich dieser Nie-

derschlag ziemlich leicht und vollständig auf und scheidet sich dann in weifsen, an dem Lichte unveränderlichen, etwas glänzenden Prismen aus.

0,4485 Grm. liefern 0,1125 Ag = 25,083 Ag = 26,94 Ag;
0,561 „ „ 0,1425 „ „ 25,4 „ „ 27,28 „
das neutrale Salz erfordert 27,70 pC. AgO.

Die arachinsauren Salze schliefsen sich, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, den Salzen der höheren Glieder der Fettsäure-Reihe an; sie besitzen zum gröfsten Theil die Eigenschaften der reinen Säure, ziemlich schwerlöslich zu sein, und sind defshalb häufig nur in Form krystallinischer Pulver zu erhalten. Bei der Darstellung der neutralen Salze mufs besonders auf geeignete Concentration der Lösung und vorsichtiges Auswaschen geachtet werden.

Arachinsaures Aethyloxyd, $C^{44}H^{44}O^4 = C^4H^5O + C^{40}H^{39}O^3$. Man löst bei der Darstellung desselben, wegen der Schwerlöslichkeit in gewöhnlichem Alkohol, die Arachinsäure am geeignetsten in absolutem Alkohol, und leitet in die etwas erwärmte Lösung bis zur Sättigung salzsaures Gas. Der Aether scheidet sich in der Regel schon gegen Ende dieser Operation in Form ölförmiger Tropfen an der Oberfläche ab. Durch Digeriren des Gemisches wird seine Bildung sehr beschleunigt. Scheidet man hierauf durch Mischen mit Wasser den Aether ab und wiederholt die ganze Operation noch einmal, so ist derselbe in der Regel schon so rein, dafs es einer Behandlung mit kohlensaurem Natron nicht mehr bedarf. Organische Säuren, von denen wir besonders die Essigsäure hervorheben möchten, befördern ebenfalls sehr die Bildung der Aethyloxydverbindung. Diesem Umstand ist es denn wohl auch hauptsächlich zuzuschreiben, dafs sich stets eine nicht unwesentliche Menge von arachinsaurem Aethyloxyd in der alkoholischen Lösung, d. h. der Mutterlauge der Fettsäurelösung des Erdnufsöls, findet, sobald man nicht bei der An-

wendung des von Heintz empfohlenen, so zweckmäfsigen Verfahrens, durch partielle Fällung mit essigsaurer Magnesialösung die höheren Fettsäuren zunächst auszuscheiden, die hierbei freiwerdende Essigsäure von Zeit zu Zeit mit Ammoniak abstumpft. Die Arachinsäure für sich vermag schon bei längerem Kochen mit Alkohol die Aethyloxydverbindung zu bilden; eine Eigenthümlichkeit, die bei der Reinigung der Säure durch Umkrystallisiren besondere Berücksichtigung verdient. Es kann daher leicht der Fall eintreten, und um so leichter, je stärker der angewendete Alkohol ist und je länger gekocht wird, dafs die anscheinend reinere Säure einen niederen Schmelzpunkt zeigt, als vorher. In einem solchen Fall, wo also der Schmelzpunkt gesunken und das neue Krystallisationsproduct durch sein deutliches blätteriges Gefüge und seinen Glanz wie eine reinere Substanz aussieht, hat man es in der Regel mit einem Gemisch von Aether und Säure zu thun, was durch den höheren Kohlenstoffgehalt leicht nachgewiesen werden kann. Die weiteren Eigenthümlichkeiten dieses Aethers, so wie die hinreichenden analytischen Belege, finden sich in der oben citirten Abhandlung aufgeführt.

Arachamid, $C^{40}H^{41}NO^{2}$. Erdnufsöl wurde mit Ammoniak gesättigtem Alkohol im Ueberschufs gemischt, wohl verschlossen einige Wochen in gelinder Wärme unter öfterem Umschütteln sich überlassen, darauf nochmals mit Ammoniakgas gesättigt, und da nach einiger Zeit sich keine weitere wahrnehmbare Veränderung mehr zeigte, der Alkohol und das überschüssige Ammoniak durch gelindes Erwärmen unter Hinzufügung von Wasser entfernt, die festeren Theile nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und durch starkes Auspressen von dem anhängenden Oel u. s. w. befreit. Der auf diese Weise erhaltene ausgeprefste Rückstand, der, wie die Untersuchung ergeben, hauptsächlich aus dem Amid

der Arachinsäure bestand, wahrscheinlich gemischt mit dem Amide eines niederen Gliedes aus der Fettsäure-Reihe, wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Um sicher alles etwa beigemengte Ammoniaksalz zu entfernen, schüttelten wir die alkoholische Lösung mit etwas freier Salzsäure und schieden hierauf mit Wasser das Amid ab. Sobald sich nach dem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt nicht mehr änderte, wurde das Präparat gesammelt und analysirt.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen :

I. 0,193 lieferte 0,5455 Kohlensäure und 0,229 Wasser.
II. 0,204 „ 0,5765 „ „ 0,2405 „
III. 0,303 „ 0,3564 Wasser.
IV. 0,3335 lieferte mit Natronkalk u. s. w. behandelt 0,2272 $NH^4Cl + PtCl^2$ und dieser lieferte 0,1005 Pt = 4,27 N.

	berechnet		gefunden			
C^{40}	240	77,17	77,09	77,07	—	—
H^{41}	41	13,18	13,18	13,09	13,07	—
N	14	4,50	—	—	—	4,27
O^2	16	5,14	—	—	—	—

Das Amid der Arachinsäure löst sich ziemlich leicht in heifsem 95procentigem Alkohol, scheidet sich beim Erkalten reichlich in sternförmig gruppirten Prismen ab, ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 98 bis 99°; entwickelt mit Kalilauge übergossen kein Ammoniak, wohl aber beim Schmelzen mit Kalihydrat.

Versuche, das Amid durch Erhitzen des Ammoniaksalzes im Ammoniakstrom darzustellen, oder durch Behandeln des Aethers sowohl im Ammoniakstrom bei 60°, als auch durch Einschliefsen mit Ammoniak gesättigtem Alkohol in eine Glasröhre und mehrtägiges Erhitzen im Wasserbade zu bereiten, lieferten negative Resultate. Arachinsaures Aethyloxyd in ammoniakalischer alkoholischer Lösung in eine Glasröhre eingeschmolzen mehrere Tage hindurch im Wasserbade erhitzt

und erst nach mindestens vierwöchentlichem Liegen geöffnet, zeigte sich ebenfalls unverändert.

Arachin; wurde nach dem Verfahren Berthelot's bereitet. Gleiche Theile syrupförmiges Glycerin und Arachinsäure wurden in eine Glasröhre eingeschmolzen. Da sich nach dem Erhitzen während einiger Tage auf 100° C. keine augenfällige Veränderung zeigte, so wurde die Temperatur bis 210° C. allmälig gesteigert und so lange unterhalten, bis die eingeschlossene Masse anfing sich gelblich zu färben. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet und das noch überschüssiges Glycerin enthaltende Gemisch in heifsem Wasser mehrmals umgeschmolzen. Die vollständig trockene Masse wurde, da sie sich in gewöhnlichem heifsem Alkohol wenig löste, in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether gelöst. Selbst hierin löste sie sich sehr schwierig und schied sich ziemlich rasch zum grofsen Theil zunächst als flockige, nur mikroscopisch-krystallinische Masse ab. Nur der Theil, welcher sich bei längerem Stehen und allmäligem Abdunsten des Lösungsmittels abscheidet, ist deutlich krystallinisch. Die so dargestellte Verbindung ist das künstliche Arachin und hat folgende Eigenschaften : sie bildet eine farblose, glänzende, den natürlichen neutralen Fetten ähnlich sehende Masse, ist sehr schwerlöslich in 90procentigem Alkohol, leichter löslich in absolutem Alkohol und besonders Aether; erscheint nach dem raschen Abscheiden aus heifser ätherischer oder alkoholischer Lösung als flockige amorphe Masse. Allmälig abgeschieden ist sie deutlich krystallinisch, aus in einander verfilzten Nadeln bestehend, schmilzt bei 70° C., zeigt nach dem Schmelzen bei raschem Erkalten einen fast glanzlosen, unkrystallinischen Bruch, dagegen nach langsamem Erkalten eine deutliche krystallinische Structur. Die Analysen ergaben folgende Resultate :

I.	0,2343	lieferte	0,6545	Kohlensäure und	0,265	Wasser.
II.	0,217	„	0,6063	„ „	0,2455	„
III.	0,2406	„	0,2717	Wasser.		

Auf Procente berechnet entsprechen diese Zahlen folgenden Verhältnissen :

	I.	II.	III.
C	76,22	76,20	—
H	12,58	12,56	12,45.

Berthelot hat für die den natürlichen Fetten entsprechenden, künstlich dargestellten neutralen Fette eine Formel aufgestellt, die auf das künstliche Arachin übertragen folgenden Verhältnissen entspricht $= 3\,(C^{40}H^{40}O^{4}) + C^{6}H^{8}O^{6} - 6H$ $= C^{126}H^{122}O^{12}$.

C^{126}	77,62
H^{122}	12,53
O^{12}	9,85
	100,00.

Die Resultate unserer Analysen ergeben beinahe 1½ pC. Kohlenstoff weniger, als die Formel **Berthelot's** verlangt. Da die Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas vorgenommen wurde, so konnte eine unvollständige Verbrennung wohl diesen Ausfall nicht verursacht haben. Besser dagegen lassen sich die erhaltenen Resultate mit folgender Formel in Einklang bringen.

$$3\,(C^{40}H^{40}O^{4}) + C^{6}H^{8}O^{6} - 4H = C^{126}H^{124}O^{14}.$$

	berechnet		gefunden		
C^{126}	756	76,21	76,22	76,20	—
H^{124}	124	12,50	12,54	12,56	12,54
O^{14}	112	11,29	—	—	—

Ob sich die Arachinsäure in mehreren Verhältnissen mit dem Glycerin vereinigt, wie es die Analogie wahrscheinlich macht, haben wir nicht weiter untersucht.

Ueber das Silicium;

von *F. Wöhler.*

Das Silicium gehört unstreitig zu den merkwürdigsten Elementen unseres Planeten, weil es eines der Hauptmaterialien ist, welche zum Bau desselben gedient haben; es ist daher wohl der Mühe werth, seine Eigenschaften möglichst vollständig kennen zu lernen. Es wurde bekanntlich 1824 zuerst von Berzelius in isolirter Form dargestellt durch Zersetzung von Fluorkieselgas oder Fluorkieselkalium mit Kalium. Ich hatte das Glück, zur Zeit, als er mit dieser lehrreichen Untersuchung beschäftigt war, sein Schüler zu sein und ihm durch Darstellung des dazu erforderlichen Kaliums dabei Hülfe zu leisten. Es ist mir darum ein befriedigender Gedanke, dafs es mir jetzt, nach Verlauf von 31 Jahren, noch vergönnt ist, an jene, unter meinen Augen entstandene Arbeit des unvergefslichen väterlichen Freundes einige Beobachtungen anknüpfen zu können, durch welche der von ihm entdeckte Körper ein neues Interesse gewinnt.

Mit der ihm eigenen Schärfe und Genauigkeit erforschte und beschrieb bekanntlich Berzelius alle die eigenthümlichen Eigenschaften, durch welche das Silicium characterisirt ist. Er erhielt es aber nur in amorpher Form, in Gestalt eines braunen, glanzlosen Pulvers. Er selbst äufserte wiederholt, wie interessant es sein müsse, diesen Körper im dichten und krystallinischen Zustand kennen zu lernen. Diese Entdeckung war aber erst in neuester Zeit Hrn. Sainte-Claire Deville vorbehalten, der bei seinen schönen Arbeiten über das Aluminium zuweilen ein dunkelgraues, brüchiges, krystallinisches Metall bekam, welches bei der Auflösung in Salzsäure krystallinische, metallglänzende Blättchen ungelöst zurückliefs. Diese Substanz erkannte Deville als

reines krystallinisches Silicium in einem dem Graphit ganz analogen Zustand *).

Der Zufall hat mich darauf geführt, einen Weg zu finden, auf dem das Silicium in dieser schönen Form willkürlich erhalten werden kann. Bei Versuchen, das Aluminium nach der von H. Rose **) erdachten Methode, durch Reduction mit Natrium aus Kryolith darzustellen, nahm ich zu dieser Operation, statt der eisernen, gewöhnliche hessische Thontiegel. In den Fällen, wo sie glückte, bekam ich, aufser geschmeidigen Kugeln von reinem Aluminium, öfters spröde Kugeln, die mit einer schwarzen krystallisirten Substanz durchwachsen waren. Bei der Auflösung des Metalls in Salzsäure blieb sie in Gestalt dunkel eisenschwarzer, metallglänzender Krystallblätter zurück. Es war diefs das Silicium von Deville.

Beim Nachdenken über die Art, wie es unter diesen Umständen reducirt sein konnte, schien es klar, dafs sich in Berührung mit der Masse des Tiegels Fluorkieselnatrium gebildet habe, und dafs aus diesem durch das Aluminium das Silicium reducirt und krystallisirt erhalten worden sei. Diese Vermuthung hat sich durch zahlreiche, in dieser Hinsicht angestellte Versuche vollkommen bestätigt.

Um das Silicium in dieser Form zu erhalten, schmilzt man in einem hessischen Tiegel, ungefähr bei Silberschmelzhitze,

---

*) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 31.

**) Bei dieser Darstellungsweise des Aluminiums scheint es Vortheile zu gewähren, wenn man den Kryolith, als feines Pulver, zuvor mit ¼ oder ⅓ seines Gewichts gut ausgetrockneten Salmiakpulvers in einem Platintiegel erhitzt, wodurch, unter Verflüchtigung von Fluorammonium, vor dessen Dämpfen man sich hüten mufs, ⅓ des Fluornatriums in Chlornatrium verwandelt und eine Masse erhalten wird, die noch leichter schmelzbar ist als der Kryolith. Chloraluminium wird hierbei nicht gebildet.

Aluminium mit dem 20- bis 40 fachen Gewicht wohl getrockneten Fluorkieselnatriums oder Fluorkieselkaliums zusammen, indem man die Masse ungefähr ¼ Stunde lang im Fluſs erhält. Nach dem ruhigen Erkalten findet man beim Zerschlagen des Tiegels in einer dichten weiſsen, zuweilen graulichen Schlacke einen wohlgeflossenen, dunkel eisenschwarzen Regulus. Dieser besteht aus einer Verbindung von Aluminium und Silicium, die eine groſse Menge von graphitförmigem, krystallinischem Silicium eingeschlossen enthält. Diese Massen sind ganz spröde und haben einen groſsblätterigen Bruch mit dunkel eisenschwarzem Metallglanz. Man zerdrückt sie, ohne sie aber zu pulverisiren, und übergieſst sie, zur Ausziehung des Aluminiums, mit concentrirter Salzsäure, womit man sie so lange erwärmt, bis sie kein Wasserstoffgas mehr entwickeln. Man schüttet die Masse dann in ein Platingefäſs, gieſst die Flüssigkeit ab und erhitzt sie nun noch mit mäſsig starker Fluſssäure zur Entfernung der Kieselsäure, die sich bei der Auflösung der bestimmten Verbindung zwischen Aluminium und Silicium gebildet zu haben scheint. Man wascht dann die krystallinische Masse im Gefäſse selbst mit Wasser aus und trocknet sie.

Bei verschiedenen Versuchen wurden, je nach der Dauer des Schmelzens, von 100 Th. Aluminium 70 bis 80 Th. siliciumhaltiges Aluminium erhalten, und diese verschiedenen Reguli enthielten 65 bis 75 pC. ihres Gewichts an krystallinischem Silicium. Man kann sich also jetzt mittelst des Aluminiums, das in Frankreich bereits fabrikmäſsig gewonnen wird, das Silicium in dieser merkwürdigen Form leicht und in beliebiger Menge verschaffen. Das Aluminium scheint hier in ähnlicher Weise den krystallinischen Zustand des Siliciums zu bedingen, wie das schmelzende Roheisen die Bildung des Graphits aus der amorphen Kohle bedingt.

Das Silicium in diesem Zustand bildet gröfsere und kleinere, vollkommen undurchsichtige, metallglänzende Krystallblätter, sehr ähnlich dem natürlichen und dem Hohofen-Graphit. Indessen neben diesen gehalten, sieht man, dafs sein Glanz metallischer ist und dafs seine Farbe einen Schein ins Bleigraue hat. Fein zerrieben bildet es ein dunkelbraunes Pulver. — Die genaue Bestimmung seiner Krystallform überlasse ich Kundigeren; ich will nur bemerken, dafs Nichts leichter sein wird, als dasselbe in wohlausgebildeten und grofsen Krystallen zu erhalten, sobald man bei seiner Darstellung in einigermafsen gröfserem Mafsstabe verfahren wird. Ist bei seiner Darstellung Aluminium im Ueberschufs vorhanden, oder war die Dauer des Schmelzens nur kurz, so erhält man eine an Silicium ärmere Kugel, aber das Silicium bildet dann einzelne Krystallindividuen, welche man zum Theil als grofse sechsseitige Tafeln an der Oberfläche ausgeschieden findet. Die Kanten dieser Krystalle sind häufig, wie beim Diamant, gekrümmt.

Das Silicium ist sehr hart, härter als Glas, welches stark davon geritzt und mit dem Pulver matt gerieben wird. Dagegen greift es den Topas nicht an.

Sein spec. Gewicht habe ich bei 10° C. = 2,490 gefunden *). Es zeigt sich also auch hier der auffallende Umstand, dafs der Grundstoff leichter ist als seine Sauerstoffverbindung; denn das spec. Gewicht des Bergkrystalls und anderer Quarzarten wird zu 2,6 bis 2,8 angegeben.

Nach Deville's Beobachtung ist es ein vollkommener Leiter der Electricität.

Derselbe hat bereits gefunden, dafs das krystallinische Silicium bis zur Weifsglühhitze in einem Strom von Sauer-

*) Hr. Harmening, der mir bei diesen Versuchen sehr behülflich war, fand es = 2,493.

stoffgas erhitzt werden kann, ohne zu verbrennen und ohne sein Gewicht zu ändern. Ich habe diese grofse Beständigkeit, die auch Berzelius schon von dem geglühten pulverförmigen Silicium angiebt, vollkommen bestätigt gefunden. Es konnte mit der Sauerstoffgas-Weingeistflamme bis zum heftigsten Weifsglühen erhitzt werden, ohne zu verbrennen und im Mindesten seinen Glanz zu verlieren. Auch scheint es so wenig wie die Kohle schmelzbar zu sein. Dagegen zeigt es, wie es bereits von Berzelius bei dem amorphen Silicium beobachtet wurde, die ungewöhnliche Eigenschaft, mit kohlensaurem Alkali bis zum Glühen erhitzt unter Feuererscheinung die Kohlensäure zu zersetzen und daraus schwarze Kohle und Kohlenoxydgas abzuscheiden, indem es selbst sich in Kieselsäure verwandelt.

Gleich dem geglühten amorphen Silicium wird es von keiner Säure angegriffen. Dagegen wird es von einer mäfsig starken erwärmten Kali- oder Natronlauge unter Wasserstoffgas-Entwickelung vollständig, wiewohl nur langsam aufgelöst. Aus der Auflösung kann dann durch Salmiak Kieselsäure gefällt werden.

Wird das krystallinische Silicium in einer Glaskugel über der Spirituslampe in einem Strom von getrocknetem, luftfreiem Chlorgas bis zum gelinden Glühen erhitzt, so fängt es an zu glimmen und verbrennt vollständig, ohne den geringsten Rückstand, zu liquidem Chlorsilicium, welches mit Wasser eine durchsichtige Gallerte von Kieselsäure bildet. Nimmt man aber hierzu Silicium, welches nicht zuvor mit Flufssäure behandelt worden ist, so verglimmt es zwar ebenfalls, hinterläfst aber mehr oder weniger weifse Kieselsäure.

Notiz über die Einwirkung des Kali-Kalks auf Palmitinsäure und über die Natur des rohen Aethals;

von *W. Heintz.*

In dem letzten Novemberheft dieser Annalen, XCVI, 236, ist von Scharling die Meinung aufgestellt worden, die vier Säuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure), welche ich in den Producten der Einwirkung des Kali-Kalks auf das rohe Aethal bei einer Temperatur von 275° C. nachgewiesen habe, könnten recht wohl bei dieser Operation aus einem einzigen Körper, dem Aethal ($C^{32}H^{34}O^{2}$), entstehen. Er giebt nämlich an, in den Producten dieser Zersetzung auch Buttersäure gefunden zu haben, die entschieden nicht aus der ihr entsprechenden Alkoholart entstanden sein konnte, weil sonst das Aethal nach dieser Alkoholart hätte riechen müssen. Zu noch weiterer Erhärtung, dafs hierbei noch eine andere Zersetzung, als die durch die Formel $C^{n}H^{n+2}O^{2} + (KO + HO) = (C^{n}H^{n-1}O^{3} + KO) + 4H$ ausdrückbare stattfinde, hat Scharling Kali-Kalk bei einer Temperatur von 270° C. auf Palmitinsäure einwirken lassen und gefunden, dafs die Masse nach der Einwirkung ebenfalls Buttersäure enthielt.

Bei den Versuchen, welche ich zur Zerlegung des rohen Aethals mehrfach angestellt habe, bei denen stets die erhaltene Kali-Kalkverbindung durch Kochen mit verdünnter Säure zersetzt wurde, hatte ich niemals den doch so leicht zu erkennenden Geruch der Buttersäure bemerkt; doch durfte ich andererseits nicht zweifeln, dafs Scharling bei seinen Versuchen Buttersäure wirklich gefunden hat. Ich glaubte diesen Widerspruch dadurch erklären zu dürfen, dafs Scharling den Luftzutritt zu dem erhitzten Gemisch nicht genügend gehindert habe. Ich hatte bei meinen Versuchen stets mit der

größten Sorgfalt die Luft von demselben abgehalten, eben weil ich voraussetzte, dafs bei einer Temperatur von 275° C. der Sauerstoff wesentlich oxydirend selbst auf die an eine Basis gebundene fette Säure einwirken könne. Ich habe diefs auch in meinem Aufsatz über das Aethal *) ausdrücklich angegeben.

Um darzuthun, dafs meine Vermuthung gegründet sei, vermischte ich 15 Grm. über einigen Tropfen heifsen Wassers geschmolzene Palmitinsäure mit doppelt so viel einer Mischung von Kali- und Kalkhydrat, theilte die Mischung, nachdem sie erkaltet und fein gepulvert worden war, in zwei gleiche Theile und schüttete sie in zwei Glaskölbchen, von denen das eine vorher mit Wasserstoffgas gefüllt worden war. Auf diesen wurde sogleich durch einen Kork ein Gasentwickelungsrohr befestigt, das an seinem anderen Ende mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat verbunden und schon mit diesem Gas gefüllt war. Durch gelindes Lüften des Korks wurde der Gasstrom in den Kolben getrieben und dadurch die Luft ausgetrieben. Nun wurde der Kork sorgfältig befestigt und der Kolben in das Metallbad, das auf 275° C. erhitzt war, übergeführt, während man Sorge trug, die Mündung des Gasentwickelungsrohrs nicht früher zu öffnen, als bis sie unter Quecksilber tauchte. Den zweiten Kolben senkte ich in dasselbe Metallbad, jedoch ohne ihn zu verkorken.

Nachdem die Wirkung der Hitze 5 Stunden angedauert hatt, wobei, nachdem die Kolben die Temperatur des Metallbades angenommen haben mufsten, aus dem mit einem Gasentwickelungsrohr versehenen kein Gas entwichen war, wurden dieselben herausgenommen. In dem Kolben, welcher offen gewesen war, hatte sich der Inhalt von der Oberfläche her

*) Pogg. Ann. XCIII, 522.

wesentlich geschwärzt, der untere Theil der Masse war vollkommen farblos. Hieraus schon folgt, dafs der Sauerstoff der Luft in der That zersetzend eingewirkt hatte. Wirklich war der Inhalt des andern Kölbchens, der vor der Luft geschützt gewesen war, in seiner ganzen Masse vollkommen weifs. Als dieser mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde, bemerkte ich keine Spur des Geruchs nach Buttersäure. Selbst als ich die saure Flüssigkeit, aus der sich die fette Säure vollkommen farblos ausschied, mit dieser der Destillation unterwarf, das allerdings nur schwach saure Destillat mit zwei Tropfen kohlensaurer Natronlösung übersättigte, eindampfte und den sehr geringen Rückstand mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzte, konnte wohl der Geruch nach Salzsäure, die offenbar aus dem unreinen Kalihydrat stammte, deutlich bemerkt werden, aber nicht der der Buttersäure. Auf Zusatz von Alkohol entwickelte sich nicht, selbst nicht nach dem Erhitzen, der Geruch nach Buttersäureäther.

Die aus dem zweiten Kölbchen entleerte Masse verbreitete dagegen sofort, als sie mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde, sehr stark den Geruch nach Buttersäure. Bei der Destillation ging ein saures Wasser über, das mit kohlensaurem Natron gesättigt (wozu hier weit mehr als zwei Tropfen der Lösung erforderlich war) und eingedunstet auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure den Geruch nach Buttersäure sehr stark entwickelte. Die Menge derselben war jedoch zu gering, um sie isoliren zu können. Indessen auf Zusatz von etwas Alkohol wandelte sich der Geruch der Mischung sofort in den des Buttersäureäthers um, der sich so leicht bildet, wenn diese Säure mit Alkohol und selbst etwas verdünnter Schwefelsäure geschüttelt wird. Ich zweifle daher nicht, dafs die gebildete Säure in der That Buttersäure war.

Hierauf untersuchte ich die aus der Kali-Kalkverbindung wieder abgeschiedenen fetten Säuren. Die aus dem Inhalt des mit Wasserstoff gefüllt gewesenen Kolbens erhaltene war vollkommen farblos und besafs alle Eigenschaften der zu dem Versuch angewendeten Palmitinsäure, *namentlich auch ihren Schmelzpunkt*. Diese Säure wird daher durch Kali-Kalk bei 270 bis 280° C. bei Luftabschlufs nicht zersetzt. Die andere aus der braunschwarz gewordenen Kali-Kalkmasse gewonnene, durch die Destillation mit Wasser von flüchtigen Säuren befreite Säure war dunkel braunschwarz gefärbt und selbst im flüssigen Zustande undurchsichtig. Defshalb konnte ihr Schmelzpunkt nicht unmittelbar genau bestimmt werden. Ich versuchte sie durch Lösen in Alkohol und Filtriren von der braunen Substanz zu befreien. Allein die durch Wasser aus der Lösung wieder abgeschiedene Säure behielt ihre dunkele Farbe. Defshalb behandelte ich ihre alkoholische Lösung mit frisch geglühter Thierkohle, filtrirte dann und schied aus der alkoholischen Lösung die Säure durch Wasser wieder ab. Jetzt war sie fast vollkommen farblos und ihr Schmelzpunkt liefs sich recht gut bestimmen. Er war wieder *genau derselbe*, wie der der zu dem Versuch angewendeten Palmitinsäure. Hieraus folgt, dafs die Oxydation, welche diese Säure unter dem Einflufs des Sauerstoffs der Luft erleidet, wenn sie mit Kali-Kalk bis 275° C. längere Zeit erhitzt wird, nicht zur Bildung mit den Wasserdämpfen nicht flüchtiger fetter Säuren Anlafs giebt, denn sonst hätte der Schmelzpunkt der Palmitinsäure durch diese Operation erniedrigt werden müssen.

Schon in einer früheren Arbeit (Pogg. Ann. XCIII, 523) habe ich gezeigt, dafs durch Einwirkung von Kali-Kalk auf feste fette Säuren bei selbst 280° C. keine Gasentwickelung eintritt. Es müfste sich aber Wasserstoff entwickeln, wenn aus Palmitinsäure Buttersäure entstehen soll, ohne dafs die Luft Zutritt hat, theils der Wasserstoff aus der Palmitinsäure

selbst, theils der Wasserstoff aus dem Hydratwasser des Kalihydrats, dessen Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenstoffs der Palmitinsäure dienen müfste. Dafs in der That kein Gas bei diesem Procefs entwickelt wird, hat auch der gegenwärtige Versuch gelehrt. Dieser Umstand spricht schon genügend gegen die Annahme, dafs die Palmitinsäure unter dem Einflufs des Kali-Kalks bei 275° C. und bei Abschlufs der Luft zur Bildung von an Kohlenstoff ärmeren fetten Säuren Anlafs geben könne.

Ich habe also nachgewiesen, dafs nur durch den Sauerstoff der Luft unter diesen Umständen eine Zersetzung der Palmitinsäure eintritt. Die Vermuthung, von der ich bei diesen Versuchen ausging, halte ich daher für bestätigt, nämlich dafs Scharling bei seinen Versuchen die Luft nicht genügend abgehalten hat. Da ich diefs stets gethan habe und daher von mir nie die Bildung der Buttersäure bei jener Operation bemerkt worden ist, so fällt der Grund fort, auf welchen Scharling seinen Zweifel an meiner Behauptung stützt, dafs das rohe Aethal vier Alkoholarten enthält. Bildeten sich aber auch wirklich flüchtige Säuren bei Zutritt der Luft zu der Kali-Kalkverbindung, so hat der Versuch doch gelehrt, dafs die der Einwirkung dieser Substanzen ausgesetzt gewesene Palmitinsäure nach Entfernung der flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasser wieder vollkommen die Eigenschaften und namentlich den Schmelzpunkt besafs, wie vorher, dafs also durch diese Zersetzung der Palmitinsäure eben nur flüchtige Säuren, aber weder Laurin-, noch Myristin-, noch gar Stearinsäure entstehen kann. Mein Schlufs ist daher vollkommen berechtigt, der nämlich, dafs, weil ich in den Producten der Zersetzung des rohen Aethals durch Kali-Kalk bei 275° C. und bei Abschlufs der Luft nicht blofs Palmitinsäure, sondern auch Stearinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure nachgewiesen habe, das rohe Aethal vier Alkoholarten,

nämlich aufser Aethal ($C^{32}H^{34}O^{2}$) auch Stethal ($C^{36}H^{38}O^{2}$), Methal ($C^{28}H^{30}O^{2}$) und Lethal ($C^{24}H^{26}O^{2}$) enthalten mufs.

Wenn ich die Möglichkeit auch anerkennen mufste, dafs sich durch Oxydation aus Palmitinsäure Myristinsäure und Laurinsäure bilden kann, und daher Versuche nöthig waren, um zu beweisen, dafs diefs bei meinen Versuchen nicht der Fall war, so ist mir doch völlig unklar, wie Scharling die Ansicht aufstellen konnte, auch Stearinsäure könne aus der Palmitinsäure oder dem Aethal ($C^{32}H^{34}O^{2}$) durch Einwirkung von Kali-Kalk bei 275° C. gebildet werden. Es ist wohl verständlich, wie hierbei Substanzen sich bilden können, die in einem Aequivalent weniger Kohlenstoff enthalten, als die zersetzte Substanz, nicht aber wie eine kohlenstoffreichere entstehen kann. Es ist eine ganz allgemeine Erfahrung, dafs bei energischen Zersetzungsprocessen, bei denen das Radical der organischen Verbindung mit zerstört wird, nie complicirtere, sondern stets einfacher zusammengesetzte Körper entstehen.

Schliefslich mufs ich noch bemerken, dafs Scharling sich leicht davon überzeugen kann, wie ich es gethan habe, dafs das rohe Aethal ein Gemisch ist, dadurch, dafs er den durch Verseifung des Wallraths mittelst einer alkoholischen Kalilösung, Zerlegung der Seife durch Chlorbaryum, Extraction der Barytverbindung durch Alkohol und Aether, Abdestilliren des Alkohols und Aethers erhaltenen Körper, nachdem er durch Kochen mit Salzsäure von dem noch darin enthaltenen Baryt und durch Kochen mit einer sehr verdünnten alkalischen Kalilauge und Vermischen mit Wasser von der noch vorhandenen fetten Säure geschieden worden ist, vielfach aus der alkoholischen Lösung umkrystallisirt. Er wird dabei eine stete Steigerung des Schmelzpunktes der beim Erkalten abgeschiedenen Masse bemerken, namentlich

wenn zum Umkrystallisiren eine nicht zu geringe Menge Alkohol angewendet wird.

Es würde mich sehr freuen, wenn Scharling es der Mühe werth erachten wollte, seine Versuche bei vollkommenstem Luftabschlufs zu wiederholen. Er würde sich dadurch von der Richtigkeit meiner Beobachtungen überzeugen und damit ein Mittel mehr in die Hand bekommen, um die Natur des Döglals festzustellen, ein Mittel, welches er, auf seine Versuche gestützt, für unbrauchbar erklären mufste.

Ueber die Natur und Destillationsproducte des Torbanehill-Minerals;

von *A. Geuther* *).

Ein Mineral von Torbanehill bei Bathgate in der Grafschaft Linlithgow in Schottland, welches vielfach zur Darstellung von Leuchtgas angewendet wird, gab wiederholt Anlafs zu Streitigkeiten, bei deren Beurtheilung es wesentlich darauf ankam, ob das Mineral als Steinkohle oder als eine bituminöse Substanz zu betrachten sei. Viele Naturforscher haben sich, hauptsächlich auf mineralogische und mikroscopisch-anatomische Untersuchung gestützt, über die Natur dieses Minerals ausgesprochen, ohne zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen. Geuther hat die chemischen Verhältnisse und namentlich die Destillationsproducte dieses Minerals genauer untersucht, um aus ihnen auf die Natur jenes Körpers Schlüsse zu ziehen.

Das Mineral brennt nach dem Anzünden mit hell-leuchtender stark rufsender Flamme einige Zeit ruhig fort, ohne

*) Im Auszug aus dessen Inauguraldissertation (Göttingen 1855).

zu schmelzen oder seine Form zu verändern. Es enthält nur hygroscopisches Wasser und dieses in geringer Menge; fein gepulvert verlor es bei dem Trocknen nur ½ pC. seines Gewichts. Kalilauge entzieht ihm auch bei dem Kochen keine organischen Substanzen, sondern nur Thonerde; Salzsäure ebenso nur Thonerde und Eisenoxyd. Alkohol und Aether bleiben bei dem Kochen mit dem Mineral farblos, und entziehen ihm nur eine äufserst geringe Menge eines gelblichweifsen, anscheinend halbflüssigen Körpers.

Das ganze Mineral ergab 75,7 pC. Kohlenstoff, 5,8 pC. Wasserstoff und 0,3 pC. Stickstoff.

Bei der Destillation des zerkleinerten Minerals, in mit demselben völlig angefüllten und mit Lehmkitt beschlagenen Glasretorten, ging bis zu 400 bis 500° nur hygroscopisches Wasser über, dann, bei allmälig gesteigerter Temperatur, neben Wasser ein ziemlich flüchtiges farbloses Oel, später ein gelbliches und dann ein bräunliches Oel; endlich, bei einer der schwachen Rothglühhitze nahen Temperatur, ein schwereres braunes öliges Destillat, und bei vollständiger Rothgluth ein starker gelber Dampf, der sich in der Vorlage zu einem dunkelbraunen schwerflüssigen Oel condensirte. Aus dem letzteren Oel schied sich bei dem Erkalten eine krystallinische Substanz aus. — Das übergegangene, auf wenig Wasser schwimmende braune ölige Destillat verhielt sich neutral gegen Pflanzenfarben, während die wässerige Schichte stark ammoniakalisch reagirte. — Das Mineral ergab, bis zum Rothglühen erhitzt so lange noch Dämpfe übergingen, 43,2 pC. flüssiges Destillat, 42,0 pC. Rückstand und somit 14,8 pC. Gas.

Das ölige Destillationsproduct wurde durch Destilliren mit Wasser, wobei das übergehende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, in mit dem Wasser übergehendes Oel (*A*) und in zurückbleibendes (*B*) zerlegt.

A.) Das mit Wasser überdestillirte Product wurde mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, und nun der fractionirten Destillation unterworfen. Schon bei 35 bis 40° fing ein Theil an überzugehen, später trat Sieden ein, und der Siedepunkt stieg zuletzt bis 230°, wo Alles bis auf einen geringen dunkelbraunen Rückstand überdestillirt war. Besonders aufgefangen wurde hierbei die unter 140° (I.) und die über 140° (II.) überdestillirte Portion.

I.) Das unter 140° Uebergegangene verflüchtigte sich schon bei 35 bis 70° vollständig; zum Sieden kam es bei 120°, und der Siedepunkt stieg allmälig bis 130°. Das bis 120° Uebergegangene war eine farblose, leicht bewegliche, mit Wasser nicht mischbare ölige Flüssigkeit von 0,7419 sp. Gew., die mit hellleuchtender, stark-rauchender Flamme brannte und in einer Analyse 80,0 pC. Kohlenstoff und 12,4 pC. Wasserstoff, in einer anderen 77,8 pC. Kohlenstoff und 12,6 pC. Wasserstoff ergab. Das bei 130° Uebergegangene war der vorhergehenden Flüssigkeit ähnlich, vom spec. Gew. 0,7543, und ergab in zwei Analysen 84,1 pC. Kohlenstoff und 12,9 pC. Wasserstoff; Geuther glaubt, dafs die Hauptmasse dieser Flüssigkeit aus einem dem ölbildenden Gas isomeren Kohlenwasserstoff bestehe, wonach darin 85,7 pC. Kohlenstoff und 14,3 pC. Wasserstoff enthalten sein müfsten. — Beide Flüssigkeiten, die bis 120° und die bei 130° übergegangene, lösen sich ziemlich leicht in gewöhnlichem Weingeist, nach jedem Verhältnifs in wasserfreiem Weingeist und in Aether; sie werden durch gewöhnliche Salpetersäure in der Kälte wenig, stärker bei dem Erhitzen angegriffen; sie werden durch rauchende Salpetersäure unter heftiger Einwirkung zu einem rothen, in Wasser untersinkenden Oel, das durch Kalihydrat unter heftiger Einwirkung zu einer braunen Flüssigkeit von gröfserem spec. Gewicht als das des Wassers wird;

sie absorbiren trockenes Chlorgas heftig unter Erwärmung und Bildung von Salzsäure, und werden dabei, unter vorübergehender bräunlicher Färbung, zu dickflüssigen chlorhaltigen Substanzen; sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe und werden durch Zusatz von Wasser wieder milchig und unter Auftreten eines eigenthümlichen gewürzhaften Geruchs abgeschieden; sie lösen Schwefel und Phosphor namentlich beim Erwärmen etwas auf.

II.) Das bei 140 bis 230° Uebergegangene zeigte steigenden Siedepunkt, welcher bei 195° einige Zeit stationär blieb, dann bis 215° stieg, wo fast Alles überdestillirt war. Das bis 205° Uebergegangene war eine schwachgelbliche Flüssigkeit von 0,7921 spec. Gew. und weniger angenehmem Geruch, als der der vorhergehenden Flüssigkeiten; es ergab 82,7 pC. Kohlenstoff und 12,8 pC. Wasserstoff. Das bei 205 bis 215° Uebergegangene zeigte gleiche Eigenschaften, und ergab 85,1 pC. Kohlenstoff und 13,0 pC. Wasserstoff, wonach Geuther auch es als wesentlich aus einem Kohlenwasserstoff C_nH_n bestehend betrachtet. — Diese beiden Flüssigkeiten sind in gewöhnlichem Weingeist etwas, in wasserfreiem Weingeist reichlicher löslich, namentlich in der Wärme; sie lösen sich leicht in Aether, nicht in Wasser; sie schmecken rauchig und kratzend; sie werden durch Chlor unter Wärmeentwickelung zu einem dickflüssigen, in Wasser untersinkenden Oel; sie werden durch rauchende Salpetersäure in der Kälte langsam, beim Erwärmen unter heftiger Einwirkung sogleich zu rothen Nitroverbindungen, die durch Kalihydrat zu einem braunen Oel umgewandelt werden; sie lösen sich in kalter concentrirter Schwefelsäure unter rothbrauner Färbung, und werden dann durch Wasser unter Entwickelung eines an Pfeffermünzöl erinnernden Geruchs ausgeschieden.

B.) Das mit Wasser nicht überdestillirbare Product war eine schwarze zähflüssige Masse mit zusammengebackenen,

aus einem krystallinischen Körper und mechanisch übergerissenen Kohlentheilchen bestehenden Stücken. Es zeigte bei dem Erhitzen einen von 240 bis über 330° steigenden Siedepunkt, wobei ein zuerst fast farbloses, aber beim Zutritt der Luft sich bräunendes Destillat überging; bei noch höherer Temperatur ging ein bei durchfallendem Lichte braunes, in reflectirtem Lichte hellgrün schillerndes Oel über, in welchem jener krystallinische Körper, Paraffin, aufgelöst war. Das bei 240 bis 330° Uebergegangene wurde mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, das aufschwimmende farblose Oel mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen (es vertheilte sich in Wasser leicht, und zum Zweck rascherer Abscheidung von demselben mufste Chlornatrium zugesetzt werden), dann mittelst Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wo fast Alles bei 315° überging. Das so erhaltene Destillat war ein schwach gelbliches dickflüssiges Oel von 0,8167 spec. Gewicht, fettigem, nicht unangenehmem Geruch und Geschmack; es ergab 84,7 pC. Kohlenstoff und 13,6 pC. Wasserstoff, und wird von Geuther gleichfalls als ein dem ölbildenden Gas polymerer Körper betrachtet. — Durch Behandeln des bei höherer Temperatur übergegangenen, das Paraffin in Lösung haltenden Oels mit kochendem wasserfreiem Weingeist und Abkühlenlassen der Lösung wurde das Paraffin krystallinisch abgeschieden für sich erhalten; nach dem Reinigen durch Auspressen und öfteres Umkrystallisiren schmolz es bei 54 bis 55° und ergab es 83,9 pC. Kohlenstoff und 14,6 pC. Wasserstoff. Das in der erkalteten alkoholischen Lösung gebliebene braune Oel, durch Verdampfen des Alkohols erhalten, zeigte einen über 350° liegenden Siedepunkt; concentrirte Schwefelsäure zerstörte dasselbe und liefs nur wenig von einem farblosen Oel übrig, das mit dem vorhergehenden von 315° Siedepunkt identisch war.

In der verdünnten Kalilösung, mit welcher die Destillationsproducte behandelt worden waren, liefs sich eine geringe Menge Phenol nachweisen; in der verdünnten Schwefelsäure, die zu demselben Zweck angewendet worden war, fand sich eine geringe Menge einer flüchtigen Base von kleinerem spec. Gewicht als das des Wassers und dem Geruch des Picolins, welche von Geuther für die letztere Substanz gehalten wird.

Das bei der trockenen Destillation des Minerals erhaltene Gas ergab, über Wasser mit überschüssigem Chlorgas gemischt, 57 bis 74 Volumprocente durch Chlor verdichtbare Bestandtheile.

In der Asche des Minerals fand Geuther 48,5 pC. Kieselsäure, 39,1 pC. Thonerde und 12,4 pC. Eisenoxyd *); sie war frei von Alkalien; bei Einwirkung heifser concentrirter Schwefelsäure bildete sich eine reichliche Menge schwefelsaurer Thonerde, welche schön weifs krystallisirt erhalten wurde.

Nach den Destillationsproducten wie nach den Aschenbestandtheilen erklärt Geuther das Mineral als verschieden von den Steinkohlen. Letztere liefern viel Benzol, Naphtalin und Phenol; ersteres hingegen nur wenig Phenol, kein Benzol, kein Naphtalin, sondern andere ölige, mit dem Leuchtgas polymere Producte. Auch die mikroscopisch-anatomische Untersuchung des Minerals (in welchem man Pflanzenzellen zu erkennen geglaubt hatte, welcher Ansicht Geuther entgegen tritt) läfst ihn überzeugt sein, dafs das Torbanehill-Mineral keine Kohle, sondern ein bituminöser Schiefer ist.

---

*) C. Erdmann (Dissertation über die unorganischen Bestandtheile in den Pflanzen; Göttingen 1855) hatte in der Asche von demselben Mineral 57,2 pC. Kieselsäure, 35,3 pC. Thonerde und 7,8 pC. Eisenoxyd gefunden.

Zur Kenntnifs des Lophins;

von *E. Atkinson* und *A. Göfsmann.*

L a u r e n t *) fand unter den Zersetzungsproducten, welche beim Erhitzen des Hydrobenzamids in höherer Temperatur entstehen, neben Amaron eine eigenthümliche neue Base, welche er Lophin nannte und für die er anfangs die Formel $C^{46}H^{17}N^{2}$, später $C^{46}H^{16}N^{2}$ aufstellte. Die Bildung dieser Base, von dem einen von uns beim Erhitzen des sauren schwefligsauren Bittermandelöl - Ammoniaks mit trockenem Kalkhydrat beobachtet **), gab uns Veranlassung, dieselbe näher zu studiren, und zwar eines Theils in der Absicht, die von verschiedenen Seiten in Frage gestellte Formel zu controliren, und andern Theils, den etwaigen Zusammenhang mit dem Pyrobenzolin, dem Stoffe, welchen F o w n e s ***) bei der Destillation des Amarins (Benzolin nach F o w n e s) erhalten und für den er als einfachsten Ausdruck seiner durch Analysen gewonnenen Zahlen die Formel $C^{21}H^{8}N$ aufgestellt hatte, nachzuweisen.

Die Resultate unserer Untersuchung bestimmen uns, für das Lophin die Formel $C^{42}H^{17}N^{2}$ anzunehmen; sie haben uns ferner zu der Ueberzeugung geführt, dafs das Pyrobenzolin nichts anderes ist, als Lophin.

In der oben citirten Abhandlung, welche die Beschreibung der Darstellung des Lophins und Amarins aus der sauren schwefligsauren Ammoniakverbindung des Bittermandelöls zum Gegenstand hat, war schon hervorgehoben, dafs die Bildung des Lophins sehr befördert werden könne durch

---

*) Revue scientif. Nr. 56; Journ. f. pract. Chem. XXXV, 455.

**) Diese Annalen XCIII, 331.

***) Daselbst LIV, 365.

ein rasches Erhitzen des Gemisches auf 250 bis 300° C. Da es in unserem Interesse jetzt lag, möglichst reichliche Ausbeute an Lophin zu erzielen, so suchten wir noch näher die Verhältnisse zu ermitteln, welche unserem Zwecke entsprachen. Es gelang uns dadurch, dafs wir dem Kalkhydrat ungefähr die Hälfte gepulverten Aetzkalk hinzufügten und die Retorte, so weit sie mit Masse gefüllt war, gleich bei beginnender Heizung mit glühenden Kohlen umlegten. Der Apparat selbst erwies sich, auf folgende Weise construirt, als sehr zweckmäfsig. Eine flachgedrückte, mehr kugelförmige Glasretorte wurde zur Hälfte, soweit als sie ungefähr mit Feuer umgeben werden sollte, mit einem Lehmbeschlag überzogen, der Hals derselben bis etwa auf sechs Zoll Länge abgesprengt und mit einer tubulirten Cylindervorlage verbunden. In den Tubulus der Vorlage wurde ein zweischenkeliges, rechtwinkelig gebogenes Glasrohr eingesetzt und der freie Theil der Röhre in vorgeschlagenes Wasser geleitet. Auf diese Weise war es leicht möglich, das Auftreten von flüchtigen, ölartigen Producten, sowie von Gasen zu beobachten. Die reichlichste Ausbeute erhielten wir, wenn wir mit kleinen Mengen operirten; 10 bis 15 Grm. Bittermandelölverbindung[1], mit dem fünf- bis sechsfachen des Kalkgemisches gemengt, scheint die zweckmäfsigste Quantität für eine Operation zu sein. Verfährt man mit einem so construirten Apparate bei der Destillation in der angeführten Weise, so tritt anfangs nur eine geringe Menge von Amarin auf; sobald diefs abgeflossen ist und sich der obere Theil der Retorte mit strahligen Massen von Lophin zu überziehen beginnt, hört die Entstehung von Nebenproducten auf, und aus dem Gemisch in der Retorte scheint sich nur Lophin neben etwas Ammoniak zu entwickeln, denn sobald die Feuerung nur wenig nachläfst, steigt das Wasser aus der letzten Vorlage in den Cylinder zurück. Die geringen Mengen eines angenehm riechenden, ölartigen

Productes, welche das zu Anfang gebildete Lophin verunreinigen, entstehen, mit Ausnahme der Spuren von Bittermandelöl, wohl nur dadurch, dafs ein Theil des Amarins, welches sich zu Anfang der Operation gebildet und in den oberen Theilen der Retorte abgelagert hat, bei der rasch gesteigerten Temperatur in Lophin und einige bis jetzt noch nicht näher studirte Producte zersetzt. Von diesen scheint besonders das von Laurent beschriebene Amaron *), welches sich nach demselben Autor nur durch eine abweichende Löslichkeit in Alkohol und Aether von dem Lophin zunächst unterscheidet, dabei aber gegen 88,4 pC. Kohlenstoff enthalten soll, es hauptsächlich zu sein, dessen variirenden Beimengungen die abweichenden analytischen Resultate des Lophins zuzuschreiben sein möchten. Wir haben um so mehr Grund, diese Abweichungen auf Kosten derartiger Beimengungen hin zu vermuthen, als das Lophin nach unserem oben beschriebenen Verfahren dargestellt, bei dem das Auftreten dieser Nebenproducte auf ein Minimum reducirt ist, von verschiedenen Bereitungen nach dem eingeschlagenen, und weiter unten beschriebenen, einfachen Reinigungsverfahren übereinstimmende Resultate lieferte, die mit der zu Grunde gelegten Formel übereinstimmen.

Das Lophin, welches wir zu den Analysen, sowie bei der Darstellung der beschriebenen Salze angewendet haben, wurde auf folgende Weise gereinigt : Wir digerirten das rohe Destillationsproduct, um es von anhängendem Amarin, ölartigen und färbenden Beimengungen zu befreien, zunächst mehrmals mit geringen Mengen mäfsig starken Alkohols, lösten hierauf das Lophin in siedendem Alkohol, um es von den geringen Beimengungen des mechanisch mit übergerissenen Kalks zu trennen, kochten einige Zeit mit Thierkohle,

*) Journ. f. pract. Chem. XXXV, 454.

filtrirten und liefsen auskrystallisiren, so lange sich ein Krystallisationsproduct in grofsen, büschelförmig vereinigten Nadeln ausschied. Diefs wurde in Salzsäure haltendem Weingeist aufgenommen, die Lösung siedend heifs mit wässerigem Ammoniak übersättigt und die nach dem Erkalten ausgeschiedene reine Base nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Die auf diese Weise gereinigte Base zeigte folgende Eigenschaften : Sie krystallisirt sehr leicht bei langsamem Erkalten aus alkoholischer Lösung in büschelförmig gruppirten, oft Zoll langen Nadeln, mit einem eigenthümlichen, dem Caffeïn ähnlichen Glanze. Die Krystalle, welche anfangs durchscheinend sind, werden beim Aufbewahren, mit Beibehaltung ihres Glanzes, opalisirend; sie sind geruch- und geschmacklos, reagiren kaum alkalisch, lösen sich schwer in Aether, leichter in Alkohol und wenig in Wasser. Für sich erhitzt verflüchtigen sie sich allmälig, ohne zu schmelzen, bei 250°, in höherer Temperatur rasch ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen; schmelzen bei 265° zu einer durchsichtigen klaren Masse, die bei 260° strahlig-krystallinisch erstarrt. Dieselben sublimiren in einer der Benzoësäure ähnlichen Form. Die alkoholische Lösung des reinen Lophins und besonders des schwefelsauren und salzsauren Salzes zeigen die Erscheinungen der innern Dispersion des Lichtes ähnlich, wenn auch nicht in so hohem Grade, wie das Chinin; dagegen zeigte ein vergleichender Versuch mit beiden Basen auf Circularpolarisation, dafs das Lophin gar keine Drehung der Polarisationsebene bewirkt, während diefs das Chinin bekanntlich thut.

Die Analysen einer so beschaffenen, von mehreren Operationen herrührenden Base lieferten folgende Zahlen :

I.	0,2966	lieferte	0,9225	Kohlensäure	und	0,152	Wasser.
II.	0,261	„	0,8107	„	„	0,1327	„
III.	0,2396	„	0,7445	„	„	0,125	„

IV. 0,2449 lieferte 0,7606 Kohlensäure und 0,1245 Wasser.
V. 0,3235 „ 1,0031 „ „ 0,163 „
VI. 0,2325 „ 0,1188 Wasser.

Die bisher zum Theil auf Analysen, zum Theil auf Vermuthungen hin aufgestellten Formeln sind folgende :

I. Laurent		II. Laurent		Fownes		List *)	
$C^{46}H^{17}N^{2}$		$C^{46}H^{16}N^{2}$		$C^{21}H^{8}N$		$C^{44}H^{16}N^{2}$	
C	85,98	C	86,25	C	85,13	C	85,75
H	5,29	H	5,00	H	5,41	H	5,19
N	8,72	N	8,75	N	9,46	N	9,09.

Zur vergleichenden Uebersicht folgt hier die Berechnung der von uns zu Grunde gelegten Formel, sowie die unserer Analysen :

		gefunden					
	berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C^{42}	84,84	84,82	84,71	84,74	84,84	84,56	—
H^{17}	5,72	5,69	5,65	5,79	5,35	5,60	5,70
N^{2}	9,42	—	—	—	—	—	—

0,343 lieferten bei der Behandlung mit Natronkalk u. s. w. 0,5184 $NH^{4}Cl + PtCl^{2} = 9,47$ N; die Berechnung erfordert 9,42 N.

Der Kohlenstoff, welcher zunächst den Ausschlag bei der Annahme einer dieser Formeln geben kann, steht mit unserer Formel am besten im Einklang; wir haben, um sicher allen Kohlenstoff in Kohlensäure überzuführen, bei einigen Analysen um sechs Zoll längere Verbrennungsröhren angewendet, als es eine Verbrennung im Sauerstoffgas mit Kupferoxyd in der Regel verlangt, ebenso in einigen Fällen Kupferblech vorgelegt, um das Auftreten von Stickstoffoxydation zu vermeiden, doch keine abweichenden Resultate erzielt.

Schon Gerhardt **) hat die Vermuthung ausgesprochen, dafs das Pyrobenzolin von Fownes mit Laurent's Lophin

*) Gmelin, Handb. der Chemie VI, 157.

**) Traité de Chimie organique III, 179.

identisch sein möchte. Nachdem es Bertagnini*) gelungen, durch einfaches Erhitzen das Hydrobenzamid in Amarin überzuführen, konnte es kaum noch zweifelhaft sein, dafs die beiden erstgenannten Körper identisch seien. Es handelte sich demnach nur noch um den directen Beweis. Die von uns an dem Lophin gemachten Beobachtungen stimmen, wie die oben ausführlicher mitgetheilte Beschreibung dieser Base zeigt, mit der Beschreibung, welche Fownes vom Pyrobenzolin giebt, vollständig überein; eben so stehen die von diesem Chemiker erhaltenen analytischen Resultate zum Theil mit den unsrigen am Besten im Einklang. Da von ihm die Natur seines Pyrobenzolins nicht näher untersucht wurde, so konnte er als Formel den einfachsten Ausdruck seiner berechneten Analysen zunächst nur geben; seine Formel selbst weicht bei der Verdoppelung nur um ein Aequivalent Wasserstoff von der von uns aufgestellten ab.

Das Lophin ist eine sehr schwache Base, reagirt höchst schwach alkalisch, verbindet sich zwar mit den stärkeren Säuren zu wohl characterisirten Salzen, dieselben haben jedoch mehr oder weniger die Neigung, beim Umkrystallisiren einen Theil der Säure abzugeben und in basische Verbindungen überzugehen, besonders zeigt sich dieses Verhalten bei der schwefelsauren Verbindung.

Chlorwasserstoffsaures Lophin $C^{42}H^{17}N^2 + HCl + \dot{H}$. — Versetzt man eine heifs gesättigte alkoholische Lösung von reinem Lophin bis zur entschieden sauren Reaction mit Salzsäure, so scheidet sich nach dem Erkalten die salzsaure Base in grofsen, dem reinen Lophin ähnlichen, durchsichtigen, klaren Nadeln aus; läfst man die überschüssige Säure enthaltende Flüssigkeit mit den Krystallen einige Zeit stehen, so zerfallen dieselben in kleine, weifse, undurchsichtige Prismen.

*) Diese Annalen LXXXVIII, 127.

Diese auffallende Erscheinung haben wir bei mehreren Lophinverbindungen beobachtet. Es ist möglich, dafs diese Moleculärumlagerung auf einer Wasserabgabe beruht; wesentliche Verschiedenheiten in dem sonstigen Verhalten dieser Form der Lophinsalze konnten wir wenigstens nicht weiter nachweisen. Uebergiefst man die Base direct mit concentrirter Salzsäure, so wird sie harzähnlich und kann erst nach Entfernung der überschüssigen Säure und Umkrystallisirung aus Alkohol wieder schön krystallinisch erhalten werden. Sie reagirt schwach sauer, löst sich leichter in Alkohol und Wasser und zeigt in alkoholischer Lösung die Lichtbrechung stärker, als die reine Base. Die Analysen lieferten folgende Resultate :

I.	0,272	lieferte	0,736	Kohlensäure	und 0,1355	Wasser.
II.	0,1984	„	0,538	„	„ 0,101	„
III.	0,2187	„	0,0834	AgGl.		

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
C^{42}	73,57	73,78	73,8	—
H^{19}	5,54	5,51	5,65	—
N^{2}	8,17	—	—	—
Gl	10,36	—	—	9,42
O	2,33	—	—	—
	100,00.			

Jodwasserstoffsaures Lophin $C^{42}H^{17}N^{2} + HJ$. — Auf dieselbe Weise wie das salzsaure Salz dargestellt, krystallisirt es ebenfalls sehr leicht in deutlichen, grofsen Nadeln, die in Alkohol so wie in Aether noch leichter löslich sind, als die erstgenannte Verbindung. Aus einer sehr sauren Lösung scheidet es sich als körnig-krystallinisches Salz ab. Das jodwasserstoffsaure Lophin bildet sich in Menge bei längerem Digeriren der Base mit Jodäthyl für sich sowohl, als auch in alkoholischer Lösung; es ist in grofsen Quantitäten im Jod-

äthyl löslich. In seinem übrigen Verhalten schliefst es sich vollständig dem chlorwasserstoffsauren Salze an.

Schwefelsaures Lophin $C^{42}H^{17}N^{2} + \dot{H}\ddot{S}$ (?). — Das schwefelsaure Lophin scheidet sich bei allmäligem Verdunsten einer überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Lophinlösung in soliden, oft vier bis fünf Linien langen und anderthalb bis zwei Linien breiten, klaren, durchscheinenden, rhombischen Tafeln aus, die beim Liegen an der Luft undurchsichtig werden und verwittern. Bei rascherer Krystallisation scheidet sich die Verbindung in soliden Nadeln aus, die bei längerem Liegen in der sauren Mutterlauge ebenfalls zu kleinen weifsen, undurchsichtigen Nadeln zerfallen. Durch wiederholtes Umkrystalliren aus Alkohol wird die Verbindung immer basischer; eine Erscheinung, die bereits von Laurent zum Theil beobachtet worden ist, wenigstens lassen einige seiner Schwefelsäurebestimmungen darauf schliefsen. Durch mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren aus Wasser läfst sich die Schwefelsäure der Verbindung fast vollständig entziehen, wie wir uns durch Reaction und Analyse überzeugten. Da bei diesem Verhalten nur von einander abweichende Zahlen durch die Analysen gewonnen werden konnten, so haben wir die Anführung derselben hier unterlassen.

Salpetersaures Lophin $C^{42}H^{17}N^{2} + \dot{H}\ddot{N}$, scheidet sich aus einer mit Salpetersäure versetzten alkoholischen concentrirten Lophinlösung nach dem Erkalten in Form von Blättchen aus; werden diese mit einer concentrirten, von salpetriger Säure freien Salpetersäure übergossen, so werden sie ölartig. Im Uebrigen können wir nur die Angaben Laurent's für diese Verbindung bestätigen.

Chlorwasserstoffsaures Lophinplatinchlorid $C^{42}H^{18}N^{2}Cl + PtCl^{2}$. — Versetzt man eine erwärmte, mäfsig concentrirte chlorwasserstoffsaure Lophinlösung mit einer verdünnten alkoholischen Platinchloridlösung, so scheidet sich nach dem

Erkalten bei mehr oder weniger längerem Stehen eine Doppelverbindung in deutlichen Krystallen aus, die oft nadelförmig sind, bei längerem Stehen aber zu einem schönen orangegelben krystallinischen Pulver zerfallen. Dieses Salz ist leicht löslich in Alkohol, leichter als irgend ein anderes Lophinsalz. Wird eine alkoholische Lophinlösung mit überschüssiger Platinchloridlösung einiger Zeit erhitzt, so wird, wie es scheint, die Base wesentlich verändert; es scheidet sich Platin als ein höchst feinvertheiltes schwarzes Pulver aus, und die hiervon abfiltrirte Lösung ist höchst schwierig zur Krystallisation zu bringen. Das sich hierbei ausscheidende Platinsalz ist dann in der Regel weich, klebt harzartig zusammen und sein Platingehalt ist geringer, als der des krystallinischen Doppelsalzes. Die Analysen dieses letzteren lieferten folgende Zahlen :

I. 0,3280 lieferte 0,5920 Kohlensäure und 0,116 Wasser.
II. 0,225 „ 0,0445 Platin.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C^{42}	50,08	49,22	—
H^{18}	3,58	3,93	—
N^{2}	5,56	—	—
Cl^{3}	21,16	—	—
Pt	19,61	—	19,77.

Das Platinchlorid verbindet sich aber auch direct mit dem reinen Lophin; versetzt man eine concentrirte alkoholische Lophinlösung mit einer concentrirten, neutralen, alkoholischen Platinchloridlösung, so scheidet sich sogleich eine hellorangegelbe, mikroscopisch-krystallinische Verbindung aus, die den analytischen Resultaten zufolge einer Verbindung von 4 $(C^{42}H^{17}N^{2})$ + 3 $(PtCl^{2})$ entspricht.

Eine Verbindung nach dieser Formel berechnet verlangt 17,45 Platin. Unsere Analysen lieferten folgende Zahlen :

I.	0,345	lieferte	0,0605 Pt	=	17,5 pC.
II.	0,254	„	0,0504 „	„	17,27 „
III.	0,3515	„	0,061 „	„	17,35 „

Lophin-salpetersaures Silberoxyd $C^{42}H^{17}N^{2} + \dot{A}g\ddot{N}$. — Setzt man zu einer heifs gesättigten alkoholischen Lophinlösung eine mäfsig concentrirte alkoholische Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd, so erstarrt die Mischung beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei; löst man diesen in mehr kaltem Alkohol und läfst langsam krystallisiren, so scheidet sich die Verbindung unverändert in ziemlich grofsen weifsen Nadeln ab, die der oben bezeichneten Formel entsprechen. Sobald man jedoch durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wiederholt zu reinigen versucht, zerfällt die Verbindung während des Siedens in eine pulverige, krystallinische, schwerlösliche Verbindung, welche sich sehr bald mit etwas violettem Scheine abscheidet. Diese Verbindung entspricht der Zusammensetzung $2\,(C^{42}H^{17}N^{2}) + 3\,\dot{A}g\ddot{N}$, denn 0,2295 lieferten 0,0666 Ag = 29,01 pC., während nach der angeführten Formel 29,36 pC. Ag verlangt werden. Nachdem diese schwerlösliche, körnige Verbindung sich abgeschieden hat, beginnt nach weiterer Concentration eine andere leichtlösliche in blendend weifsen Nadeln sich abzuscheiden, die folgender Formel entspricht : $2\,(C^{42}H^{17}N^{2}) + \dot{A}g\ddot{N}$. 0,280 lieferte 0,039 Ag = 13,92 pC., die angeführte Formel verlangt 14,14 pC. Ag. $4\,(C^{42}H^{17}N^{2} + \dot{A}g\ddot{N})$ zerfallen demnach bei längerem Kochen in $(2\,C^{42}H^{17}N^{2} + 3\,\dot{A}g\ddot{N})$ und in $2\,(C^{42}H^{17}N^{2}) + (\dot{A}g\ddot{N})$.

Um uns nun schliefslich eine Vorstellung über den Vorgang bei der Bildung des Lophins machen zu können, suchten wir zunächst seine innere Constitution zu ermitteln und zu entscheiden, welcher Reihe der künstlichen Basen es angehören möchte. In Folge dessen führten wir mehrfach Sub-

stitutionsversuche mit Jodäthyl aus, die wir nebst den Resultaten hier kurz anführen wollen. Reines krystallisirtes Lophin wurde in dem einen Falle mit überschüssigem Jodäthyl, in welchem es sich reichlich löste, in eine Glasröhre eingeschlossen und mehrere Wochen sich selbst überlassen; ein anderer Theil Lophin, welcher ebenfalls mit Jodäthyl in eine Glasröhre eingeschlossen worden war, wurde zunächst erst drei bis vier Tage im Wasserbade bei 100° erhitzt und nun ebenfalls einige Wochen hingelegt. Beide Portionen wurden gesondert untersucht und zeigten dieselben Erscheinungen. Der Inhalt der Röhren reagirte sauer, von Jodwasserstoffsäure herrührend. Nachdem das überschüssige Jodäthyl im Wasserbade abdestillirt war, schied sich ein leicht lösliches jodwasserstoffsaures Salz in feinen, zarten Nadeln aus. Diese Verbindung wurde aus Weingeist umkrystallirt, und ein Theil mit Silberoxyd zersetzt und der andere Theil mit Ammoniak in die reine Base übergeführt; sie lieferten bei der Elementaranalyse unter sich vollständig übereinstimmende, und der Zusammensetzung des reinen Lophins entsprechende Resultate. Unter den angeführten Verhältnissen hatte demnach gar keine Substitution stattgefunden, dagegen war durch Einwirkung der Base ein Theil Jodäthyl zerlegt in Alkohol und Jodwasserstoffsäure; eine Erscheinung, die von H. How *) bei ähnlicher Behandlung des Narcotins bereits beobachtet worden ist. Dem Verhalten gegen Jodäthyl nach zu urtheilen mufs das Lophin eine Ammoniumbase sein. Man kann es betrachten als ein Ammonium, in dem drei H durch Benzoyl = $C^{14}H^{5}$ vertreten sind, während das vierte Wassertsoffatom durch NH^{2} = Amid vertreten ist :

---

*) Edinb. royal soc. trans. XXI, 1; diese Annalen LXXXVIII, 336 u. XCII, 337.

$$\left.\begin{array}{r} C^{14}H^5 \\ C^{14}H^5 \\ C^{14}H^5 \\ H^2N \end{array}\right\} N.$$

$$\overline{C^{42}H^{17}N^2.}$$

Das Verhältnifs des Amarins zum Lophin u. s. w. ist noch Gegenstand einer bereits begonnenen Untersuchung.

Ueber schwefelsaures Nickeloxydul; nach *C. Marignac* *).

Nach Marignac enthält das quadratisch krystallisirte schwefelsaure Nickeloxydul, welchem man bisher gleichen Wassergehalt wie dem rhombisch krystallisirten Salze NiO, SO_3 + 7 HO zugeschrieben hatte, nur 6 Aeq. Wasser. Aus einer Lösung von reinem neutralem schwefelsaurem Nickeloxydul erhielt er bei 15 bis 20° die rhombischen, mit Zinkvitriol und Bittersalz isomorphen Krystalle, bei 30 bis 40° die quadratischen, bei 50 bis 70° monoklinometrische. Diese Krystalle ergaben die Zusammensetzung :

	Rhombische Krystalle.				Quadratische Krystalle.		
	berechn.	gefunden			berechn.	gefunden	
NiO	26,71	—	26,38	NiO	28,53	28,32	—
SO_3	28,46	—	28,47	SO_3	30,41	30,42	—
7 HO	44,83	44,62	45,15	6 HO	41,06	41,26	41,59.

	Monoklinometrische Krystalle.				
	berechn.	gefunden			
NiO	28,53	27,79	—	—	—
SO_3	30,41	29,82	—	—	—
6 HO	41,06	42,39	41,55	41,58	41,08.

Marignac erinnert, dafs Mitscherlich**) selbst in dem quadratisch krystallisirten Salze 30,14 und 29,88 pC. Schwe-

*) Im Auszug aus dessen Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques. Genève 1855.

**) Pogg. Ann. XII, 146.

felsäure gefunden hatte. — Wenn die rhombischen Krystalle im Sonnenlicht zu Aggregaten quadratischer Krystalle werden, so findet dabei ein Verlust an Wasser statt, welchen Marignac zu 6,87 pC. bestimmte; dem Uebergang von NiO, $SO_3 + 7HO$ in NiO, $SO_3 + 6HO$ entspricht ein Gewichtsverlust von 6,40 pC. — Die monoklinometrischen Krystalle bleiben über 40° durchsichtig, bei gewöhnlicher Temperatur werden sie ohne Gewichtsverlust allmälig undurchsichtig, wahrscheinlich zu Aggregaten quadratischer Krystalle.

Dimorphismus wäre somit nicht für NiO, $SO_3 + 7$ HO, wohl aber für NiO, $SO_3 + 6$ HO nachgewiesen.

Aus den Lösungen von schwefelsaurer Magnesia gegen 70°, von schwefelsaurem Zinkoxyd bei 50 bis 55°, von schwefelsaurem Kobaltoxydul bei 40 bis 50° erhielt Marignac Krystalle von der Zusammensetzung RO, $SO_3 + 6$ HO, welche mit dem monoklinometrischen schwefelsauren Nickeloxydul NiO, $SO_3 + 6$ HO isomorph sind.

Ueber die Constitution des blauen und grünen Ultramarins;

von *E. Breunlin* von Weissenau.

Eine der schönsten und technisch-wichtigsten blauen Mineralfarben ist die, die man als Ultramarin bezeichnet. Obgleich seit langer Zeit bekannt und in jetziger Zeit künstlich in grofsen Massen producirt und vielseitig angewandt, ist man bis jetzt noch nicht im Klaren gewesen, welches die wahre Constitution dieser Farbe sei.

Die darüber bis jetzt aufgestellten Theorieen wurden aus den Darstellungsarten und einigen wenigen Analysen gebildet, keine derselben hat sich aber Geltung zu verschaffen gewufst;

sie sind nicht bestimmt und beweisen mit Zahlen wenig, vielleicht waren auch die Materialien, die zu den Analysen verwendet wurden, mangelhaft.

Bei der steigenden Production des Ultramarins und der Wichtigkeit, die dasselbe für den Handel und die Gewerbe gewinnt, erschien es von Interesse, die Natur der blauen Verbindung durch die chemische Analyse aufzuklären.

Eine der berühmtesten Ultramarinfabriken Deutschlands hatte die Güte, mir ein ausgezeichnet schönes Sortiment reines Ultramarin, sowohl blaues als grünes, zukommen zu lassen, und ich habe die Arbeit, deren Resultate hier folgen, auf die Veranlassung und unter der gütigen Leitung des Herrn Professor Will im Laboratorium zu Giefsen ausgeführt.

Zuvor möge erlaubt sein, einige historische Notizen über die Bildung des künstlichen Ultramarins und die Arbeiten, die darüber bekannt sind, anzuführen.

Die Beobachtungen von zufälliger Bildung von Ultramarin sind von Tassaërt und Kuhlmann theils in aus Sandsteinen gebauten Sodaöfen, theils in Oefen, in welchen Glaubersalz geglüht wurde, gemacht worden. Die Beobachtung Tassaërt's fällt in das Jahr 1814. Schon im Jahre 1787 machte Göthe bei seinem Aufenthalte in Palermo die Beobachtung, dafs sich in dortigen Kalköfen eine Art Glasflufs von hellblauer bis dunkelblauer Farbe bilde, der zu Schmuckarbeiten verwandt werde.

Vauquelin's Analyse *) zeigte die gröfste Aehnlichkeit der blauen Verbindung aus den Sodaöfen mit dem Lasurstein; es war also die Möglichkeit vorhanden, die blaue Farbe des Lapis lazuli künstlich zu erhalten. Vauquelin, Gmelin und Varrentrapp analysirten das natürliche Ultramarin, und Gmelin war es, dem es gelang, aus den gefundenen Be-

---

*) Ann. d. chim. LXXXIX, 90.

standtheilen desselben ein Product von ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften zusammenzusetzen.

Er giebt verschiedene Bereitungsarten an, die wohl Jedermann, der über Ultramarin gelesen, kennt; er studirte die Eigenschaften seines Products und stellte, so weit es ging, Vermuthungen über seine Constitution auf.

Gleichzeitig mit Gmelin gelang es einem französischen Chemiker Guimet, Ultramarin von vorzüglicher Schönheit darzustellen, und er beanspruchte das Verdienst der künstlichen Darstellung desselben. Ueber seine Bereitungsart hat man nichts Näheres erfahren. Nach Gmelin's Vorgang traten verschiedene Chemiker auf, die Methoden zur Bereitung des Ultramarins veröffentlichten, wie Tiremon, Robiquet, Winterfeld, Prückner, Hermbstädt, Brunner. Alle Methoden sind der Hauptsache nach ziemlich dieselben.

Porzellanthon oder ein ähnlich zusammengesetztes künstliches Silicat wird mit Soda und Schwefel in empirisch gefundenen Mengen bei Luftabschlufs erhitzt und in der Glühhitze einige Zeit erhalten, bis die Masse gesintert ist; sie wird nach dem Erkalten gemahlen, gewaschen und geschlämmt. Das zurückbleibende Pulver wird entweder noch mehrere Mal mit Soda und Schwefel geglüht, oder ohne Weiteres für sich bei Luftzutritt gelinde erhitzt, die blaue Farbe tritt dann auf.

Das blaue Ultramarin zeigt in seinen verschiedenen Sorten verschiedene physikalische, aber kaum verschiedene chemische Eigenschaften. Vom sanften Himmelblau geht die Farbe ins feurige rothschillernde Dunkelblau. Die helleren Sorten bilden ein mehr zusammenhängendes dichteres Pulver, die dunkleren sind locker, sammtartig.

Das grüne Ultramarin hat keine feurige Farbe, in seinen Nuançen geht es vom Apfelgrün ins Blaugrüne über.

Von Wasser wird Ultramarin nicht benetzt, wohl aber von Alkohol schon in grofser Verdünnung.

Wird Ultramarin, blaues und grünes, mit Wasser ausgewaschen, so löst sich im Wasser eine geringe Menge schwefelsaurer Kalk; schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz, sowie ein Schwefelmetall waren in der Flüssigkeit nicht zu entdecken.

Mit Säuren übergossen, sogar mit verdünnter Essigsäure, entwickelt sich aus allen Ultramarinen Schwefelwasserstoff; die Farbe verschwindet mehr oder weniger schnell. Die schönsten Nuançirungen werden am schnellsten zersetzt, sie sind lockerer und geben der Säure leichter Zutritt.

Manche Ultramarine widerstehen der Einwirkung von Säuren viel hartnäckiger, als andere; die grünen zersetzen sich am leichtesten.

Uebergiefst man Ultramarin mit starker Salzsäure im Ueberschufs, so entwickelt sich ein zu Thränen reizender Geruch, ähnlich dem, der sich bei der Zersetzung von Mehrfach-Schwefelcalcium und Schwefelnatrium durch starke überschüssige Säure bei Darstellung von Mehrfach-Schwefelwasserstoff bemerklich macht.

Wird Ultramarin durch Salzsäure zersetzt, so hat man eine weifsliche gelatinöse Flüssigkeit, die beim Filtriren trüb durchs Filter geht. Die Trübung rührt von fein vertheiltem Schwefel her; sie ist stärker bei der Zersetzung des blauen als des grünen Ultramarins und weist deutlich auf die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge eines höher geschwefelten Metalls hin, das im Ultramarin vorhanden ist und zur Bildung der Farbe wesentlich beiträgt. Auf dem Filter bleiben Schwefel, Kieselsäure und Thon, im Filtrat hat man Chloraluminium, Chloreisen, Chlornatrium und schwefelsauren Kalk.

Bei starkem Glühen an der Luft verlieren blaues und grünes Ultramarin ihre Farbe, sie wird zuerst schmutzig und verschwindet dann ganz. Glüht man grünes Ultramarin mit

Fünffach-Schwefelnatrium, wascht die Masse aus und erhitzt sie gelinde an der Luft, so wird sie blau. Der Grund dieser Umwandlung liegt, wie wir später sehen werden, in der verschiedenen Constitution des blauen und grünen Ultramarins.

Erhitzt man nach Clement und Désormes Ultramarin im Wasserstoffstrome, so wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff röthlich.

Was die procentische Zusammensetzung des Ultramarins betrifft, so sind bis jetzt wenige Analysen bekannt; ich führe die mir zu Gesicht gekommenen hier an:

	Varrentrapp	Elsner blaues	Elsner grünes	Brunner
Kieselsäure	45,604 pC.	40,0	39,9	32,544 pC.
Thonerde	23,304 „	29,5	30,0	25,255 „
Eisen	1,063 „	—	—	—
Natron	21,476 „	23,0	25,5	16,910 „
Kali	1,752 „	—	—	—
Kalk	0,021 „	—	—	2,377 „
Schwefel	1,685 „	a. 0,5 b. 3,5	1,0 3,6	11,629 „
Chlor	Spur	—	—	—
Schwefelsäure	3,830 „	3,4	0,4	—
Eisenoxyd	—	1,0	0,9	2,246 „
Sauerstoff	—	—	—	9,039 „
	98,735 pC.	100,9	101,3	100,000 pC.

Meine Analysen von 5 Sorten (I bis V) blauen und 2 Sorten (VI u. VII) grünen Ultramarins gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Kieselsäure	37,405 pC.	40,909 pC.	38,476 pC.	36,316 pC.
Thonerde	29,990 „	24,188 „	28,450 „	25,881 „
Eisenoxyd	1,322 „	0,500 „	0,653 „	3,062 „
Natron	14,897 „	16,275 „	19,229 „	20,967 „
Natrium	2,852 „	3,174 „	1,901 „	2,115 „
Schwefel a.	1,985 „	2,204 „	1,323 „	1,437 „
Schwefel b.	7,102 „	8,449 „	4,877 „	5,818 „
Kalk	0,469 „	0,821 „	0,601 „	1,111 „
Schwefelsäure	2,337 „	1,307 „	3,071 „	2,676 „
Thon	2,833 „	1,461 „	2,040 „	2,344 „
	101,192 pC.	99,288 pC.	100,621 pC.	101,727 pC.

	V.	VI.	VII.
Kieselsäure	36,585 pC.	38,393 pC.	38,792 pC.
Thonerde	25,053 „	27,379 „	28,272 „
Eisenoxyd	0,907 „	0,629 „	0,889 „
Natron	17,199 „	16,931 „	13,881 „
Natrium	3,186 „	5,290 „	5,535 „
Schwefel a.	2,217 „	3,682 „	3,850 „
Schwefel b.	8,680 „	3,490 „	5,718 „
Kalk	1,018 „	0,829 „	0,903 „
Schwefelsäure	1,987 „	0,518 „	0,582 „
Thon	2,796 „	1,699 „	0,963 „
	99,821 pC.	98,840 pC.	99,390 pC.

In Elsner's und meinen Analysen bezeichnet Schwefel a. die Menge Schwefel, die als Schwefelwasserstoff beim Zersetzen des Ultramarins durch Säure sich entwickelt, Schwefel b. die Menge, die als Schwefelmilch dabei niederfällt.

Obige Analysen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Eine bei 100° getrocknete gewogene Menge Ultramarin wurde in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure übergossen und völlig zersetzt. Es wurde filtrirt, Kieselsäure, Schwefel und Thon blieben zurück, sie wurden ausgewaschen und dann die Kieselerde vom Thon durch Lösen in Kalilauge getrennt, durch Säure wieder daraus abgeschieden und bestimmt. — Das Filtrat vom Thon und der Kieselsäure wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand etwas über 100° erhitzt, dann mit Salzsäure befeuchtet und mit Wasser digerirt. Die in der Salzsäure aufgelöst gewesene Kieselsäure blieb nun zurück und wurde zur ersten gebracht und mit dieser bestimmt.

Aus dem Filtrat wurde durch Ammoniak bei Luftabschlufs und in der Siedehitze Thonerde und Eisenoxyd gefällt, beide durch Kali von einander getrennt, dann der Kalk durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen, und endlich wurde das

fixe Alkali, Natron, als Chlornatrium erhalten, das in neutrales schwefelsaures Natron umgewandelt und so gewogen wurde.

Eine andere gewogene Menge des Ultramarins wurde mit Soda und Salpeter im Platintiegel geschmolzen; die Masse blähte sich stark auf durch die entweichende Kohlensäure, sie wurde blaugrün, grün, endlich farblos. Nach dem Auflösen in Wasser und Ansäuern mit Salzsäure wurde zur Trockne verdampft, um die gelatinöse lösliche Kieselsäure unlöslich abzuscheiden. Im Filtrat von derselben wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt und der schwefelsaure Baryt bestimmt. Diese Analyse gab den Gesammtschwefel + der schon gebildeten Schwefelsäure im Ultramarin.

Eine dritte Probe wurde mit Salzsäure zersetzt und nach Entfernung der Kieselsäure im Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Die aus dem gefundenen schwefelsauren Baryt berechnete Menge Schwefelsäure ist als solche im unzersetzten Ultramarin vorhanden und bildet sich nicht etwa durch die Zersetzung. Sie läfst sich auch direct bestimmen. Im unzersetzten Ultramarin ist sie, an Kalk gebunden, als Gyps vorhanden, der beinahe in keinem Thon fehlt. Denn nachdem eine gewogene Menge Ultramarin, von Nr. II z. B., durch verdünnten Alkohol der Berührung mit Wasser zugänglich gemacht war, wurde sie vollständig mit demselben ausgewaschen; im Waschwasser wurde die vorhandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt und der schwefelsaure Baryt bestimmt.

0,643 Grm. Ultramarin gaben 0,023 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0079 Grm. Schwefelsäure = 1,23 pC.

In 0,879 Grm. derselben Ultramarinsorte wurde die Schwefelsäure auf die oben angegebene Weise, also nach der Zersetzung der Verbindung, bestimmt und sie gaben :

0,0337 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0115 Grm. Schwefelsäure = 1,302 pC.

Diese Bestimmungsart wurde beibehalten, weil sie schneller zum Resultat führte.

Nach den Analysen sind nicht immer die Mengen des Kalks hinreichend, um mit der Schwefelsäure neutralen schwefelsauren Kalk zu bilden. Der Fehler liegt sicherlich in der Analyse, indem bei der Fällung der Thonerde und des Eisenoxyds durch Ammoniak stets Kalk mit niederfiel, da das Ammoniak Kohlensäure aus der Luft anzog.

Die Menge Schwefel, die bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säure als Schwefelwasserstoff sich entwickelte, wurde auf folgende Methode quantitativ bestimmt.

Circa 0,5 Grm. Ultramarin wurden in einen Kolben, 1 Liter Wasser fassend, gebracht, der Kolben mit Wasser beinahe gefüllt (destillirtes und Brunnenwasser, ausgekochtes und nicht ausgekochtes Wasser verhielten sich bei der Schnelligkeit der Analyse gleich), dann wurden ungefähr 10 Tropfen klarer dünner Stärkekleister, endlich 10 bis 15 Cubikcentimeter starke, reine Salzsäure zugesetzt. Die blaue Färbung der Flüssigkeit verschwand nach und nach, sie wurde milchig weifs. Nun wurden aus einer Burette von einer Lösung von 5 Grm. Jod in Jodkalium und 1000 CC. Wasser in die Flüssigkeit so lange unter Umschütteln getröpfelt, bis die characteristische blaue Farbe des Jodstärkemehls auftrat. Der Zeitpunkt, wo aller Schwefelwasserstoff zersetzt war, liefs sich mit Schärfe bis 0,1 CC. erkennen. Die Schwefelwasserstofflösung erreichte nie die Grenze ihrer Stärke, wo ihre Bestimmung ungenau wird, denn in den höchsten Fällen waren in 1000 CC. Wasser nur 0,02 Grm. Schwefelwasserstoff gelöst; die Grenze ist, wie Bunsen angiebt, wo in 1000 CC. Wasser 0,04 Grm. Schwefelwasserstoff enthalten sind.

Aus den verbrauchten Cubikcentimetern ergab sich der aus der gegebenen Menge Ultramarin entwickelte Schwefelwasserstoff durch einfache Rechnung.

Zum Beispiel in der Ultramarinsorte Nr. V, dem schönsten Blau, brauchten bei zwei Bestimmungen 0,5 Grm. 17,6 CC. Jodlösung; in diesen waren enthalten 0,088 Grm. Jod, diese entsprechen 0,0117 Grm. Schwefelwasserstoff = 2,356 pC. Schwefelwasserstoff = 2,217 pC. Schwefel. Denn 1 Aeq. Schwefelwasserstoff braucht gerade 1 Aeq. Jod zur Zersetzung in Jodwasserstoff und Schwefel. Um aus der erhaltenen Menge Cubikcentimeter Jodlösung sogleich die Schwefelprocente zu erhalten, dient folgender Ansatz:

$\frac{x \cdot 5 \cdot 16 \cdot 100}{1000 \cdot 127 \cdot 0{,}5} = \frac{x \cdot 16}{127}$, wo x = der gefundenen Anzahl Cubikcentimeter Jodlösung.

Der Ansatz ergiebt sich aus folgenden Proportionen, die für das obige Beispiel sind:

17,6 : x	= 1000 : 5	x = 0,088	Grm. Jod
0,088 : x′	= 127 : 16	x′ = 0,01109	„ Schwefel
0,01109 : x″	= 0,5 : 100	x″ = 2,217	pC. Schwefel.

Andere Methoden, die versucht wurden, um den Schwefelwasserstoff zu bestimmen, gaben nie unter sich übereinstimmende Zahlen.

Von der gefundenen Gesammtschwefelsäure wurde die Schwefelsäuremenge abgezogen, die schon im Ultramarin gebildet war, der Rest wurde als Schwefel berechnet. Von diesem wurde die Schwefelmenge abgezogen, die als Schwefelwasserstoff sich entwickelt, und die Differenz gab die Schwefelmenge, die bei der Zersetzung des Ultramarins sich als Schwefelmilch abscheidet.

Die bisher gebildeten Theorieen über die Constitution der Ultramarine sind so verschieden, wie die Arbeiten, die über dasselbe veröffentlicht wurden.

Darüber war man bald einig, dafs kein schweres Metall, das Eisen ausgenommen, sich im Ultramarin findet; ob es aber nur ein Product der Verbindung von Kieselsäure, Thon-

erde, Natron und Schwefel sei, oder ob das Eisen mit Schwefel verbunden ein Hauptfactor der blauen Färbung sei, das war bis jetzt unentschieden.

Elsner*) behauptet und will diefs durch Versuche nachweisen, dafs eine sehr kleine Menge Eisen, wie sie in den Ingredienzien zur Darstellung des Ultramarins enthalten ist, wesentlich zur Bildung der blauen Farbe ist, ein Ueberschufs sei nachtheilig.

Krefsler**) bestätigt die Versuche Elsner's; er glüht einen Theil eisenfreien Thon mit einem Theil Schwefel und zwei Theilen kohlensaurem Natron und erhält eine gelbe Masse; ist jedoch eine Spur schwefelsaures Eisenoxydul zugesetzt worden, so erhält man je nach dem Grade der Glühhitze eine schwarze, grüne und blaue Masse.

Guyton Morveau***) erklärte das färbende Princip ebenfalls für Schwefeleisen, und dieser Meinung traten, wie es scheint, die Meisten bei. So wurde sie in neuester Zeit wieder von Varrentrapp vertheidigt; er spricht die Vermuthung aus, dafs die blaue Färbung von dem Gehalte an Schwefeleisen abhängen könne.

Prückner†) beschreibt ausführliche Darstellungen von Ultramarin, wobei er mit eisenfreien Materialien keine, mit Materialien, die Spuren von Eisen enthielten, dagegen schön blaue Ultramarine erhielt.

Brunner††) dagegen, der viel über die Bereitung von Ultramarin gearbeitet und daraus Schlüsse über dessen Constitution gezogen hat, sagt : „Das Eisen im Ultramarin spielt

*) Journ. f. pract. Chem. XXIV, 384.

**) Ebendaselbst XXVI, 106.

***) Ann. de chim. XXXIV, 54.

†) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 257.

††) Dingler's polyt. Journ. C, 266.

keine sehr wichtige, wenigstens keine förderliche Rolle, da eine Mischung von ganz eisenfreien Materialien ein ganz gleiches Blau wie das aus eisenhaltigen ergab." Er fand auch, dafs ein Ultramarin, in dem er das Natron durch Kali ersetzte, keine Färbung hatte.

Die wichtige Thatsache, dafs kein schweres Metall, namentlich kein Eisen im Ultramarin sich findet, bemerkt Gmelin, verdankt man den Herren Clement und Désormes, und auch ich fand dieselbe bei meinen Untersuchungen vollständig bestätigt, ja der Eisengehalt wirkt, sobald er einigermafsen beträchtlich ist, höchst nachtheilig auf diese Farbe. Ebenso wufste man es längst, dafs Kieselsäure, Thonerde und Natron unter keinerlei Umständen eine blaue Farbe erzeugen; dagegen erhellt aus den Untersuchungen der genannten Chemiker, sowie aus der längst bekannten Thatsache, dafs durch concentrirte Säuren die Farbe des Ultramarins unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerstört wird, dafs Schwefel der wesentlichste Bestandtheil sein müsse.

Diefs erkannte man früher zum Theil auch, und es nahmen diejenigen Chemiker an, welche das Eisen für einen wichtigen Bestandtheil des Ultramarins halten, dasselbe sei in der Verbindung mit Schwefel vereinigt.

Brunner, der das Eisen nicht als färbendes Element im Ultramarin betrachtet, theilt den Schwefel in demselben dem Natron zu und berechnet ihn theils als Einfach-Schwefelnatrium, theils als schwefelsaures Natron. Seine Ansicht gründet sich auf folgende Versuche :

Er stellte eine der Gmelin'schen ähnliche Ultramarinbasis dar, die wenig grünlich-blau gefärbt war, er glühte sie mehrmals mit kohlensaurem Natron und Schwefel, wobei die Farbe dunkler wird; das Product nimmt an Gewicht zu, die Zunahme ist Schwefel. Endlich brennt er sein Präparat 3 bis 4 Mal mit Schwefel, d. h. er

mischt es mit feinvertheiltem Schwefel und verbrennt diesen an der Luft, wobei das Ultramarin eine Gewichtszunahme von 5 bis 10 pC. erleidet. Um dieselbe mit dem Schwefelgehalte zu vergleichen, wurde dieser sowohl in der ungebrannten Masse, als in Proben von verschiedenem Grade des Brennens bestimmt und verglichen.

100 Theile ungebrannter Masse gaben 5,198 pC. Schwefel.

Die Gewichtszunahme nach 4- bis 5maligem Brennen betrug	10,16 pC.
Der Schwefelgehalt nach dem Brennen	12,81 „

Es bestand die Gewichtszunahme also aus:

7,618 pC. Schwefel + 2,542 pC. Sauerstoff = 10,16 pC.

Die Analyse des ungebrannten Ultramarins gab nun:

Kieselsäure	35,841 pC.
Thonerde	27,821 „
Kalk	2,619 „
Eisenoxyd	2,475 „
Natrium	18,629 „
Schwefel	5,193 „
Sauerstoff, als Verlust	7,422 „
	100,000 pC.

Da aber 100 Theile beim Brennen zu 110,16 werden, worin 12,811 Schwefel enthalten sind, die übrigen Bestandtheile aber keine Veränderung erleiden, so mufs das mit Schwefel gebrannte Ultramarin bestehen aus:

Kieselsäure	32,544 pC.
Thonerde	25,255 „
Kalk	2,377 „
Eisenoxyd	2,246 „
Natrium	16,910 „
Schwefel	11,629 „
Sauerstoff	9,039 „
	100,000 pC.

Brunner berechnete nun, wie viel schwefelsaures Natron den 9,039 pC. Sauerstoff entsprechen, er fand 20,157 pC., er zog die darin enthaltenen Mengen Schwefel und Natrium von 11,629 pC. Schwefel und 16,91 pC. Natrium ab und die drei letzten Zahlen der obigen procentischen Zusammensetzung des gebrannten Ultramarins gestalten sich dann folgendermafsen:

Schwefels. Natron	20,157 pC.	
Natrium	10,337 „	= 17,421 Schwefelnatrium.
Schwefel	7,084 „	

Dieses Schwefelnatrium hat die Formel NaS, denn nach ihr würden 10,337 Natrium 7,149 Schwefel verlangen, was mit der gefundenen Menge sehr nahe übereinstimmt. Diese Anordnung des Schwefels, des Natriums und des Sauerstoffs hat den Resultaten Brunner's nach ziemliche Wahrscheinlichkeit, allein in den 20,157 pC. schwefelsaurem Natron sind 11,356 pC. Schwefelsäure, und so viel würde er bei Bestimmung der Schwefelsäure in seinem Ultramarin wohl schwerlich gefunden haben. Ferner hat er, wie es scheint, nicht bemerkt, dafs bei Zersetzung des Ultramarins durch Salzsäure Schwefel fein vertheilt niederfällt, was entweder auf ein Mehrfach-Schwefelmetall oder ein unterschwefligsaures Salz schliefsen läfst, während bei der Annahme von Einfach-Schwefelnatrium kein Schwefel niederfällt, sondern aller Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht.

Elsner und Rammelsberg fanden, dafs bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren die zurückbleibende Kieselsäure noch Schwefel enthalte, und dafs überhaupt die Menge des Schwefels viel mehr betrage, als zur Bildung von Schwefeleisen nöthig sei, es müsse also auch Schwefelnatrium vorhanden sein. Elsner bestimmte den niederfallenden Schwefel und den Schwefel, der als Schwefelwasserstoff fortgeht, er stellte aber keine Beziehungen zwischen

		I.	II.	III.	IV.	V.
Blaues Ultramarin	S_a	1,985	2,204	1,323	1,437	2,217
	S_b	7,102	8,449	4,877	5,818	8,680,

welche nahezu im Verhältnifs stehen = 1 : 4.

		VI.	VII.
Grünes Ultramarin	S_a	3,682	3,850
	S_b	3,490	5,718.

Nr. VI ist rein grün, $S_a : S_b$ verhält sich in ihm = 1 : 1, Nr. VII ist blaugrün.

Der Schwefel ist nun jedenfalls an Natrium gebunden. Es wurde die dem S_a entsprechende Menge Na berechnet (das dieser Menge Natrium entsprechende Gewicht Natron wurde von dem durch die Analyse gefundenen Gewicht Natron abgezogen).

Na + S_a ist Einfach - Schwefelmetall. Na + S_a + S_b ist das Mehrfach-Schwefelmetall, das im blauen Ultramarin NaS_5, im grünen NaS_2 giebt.

Alle Eigenschaften der blauen und grünen Ultramarine, sowie ihre Bildung rechtfertigen diese Lagerungsweise des Schwefels.

Die Schwefelsäure, welche nach der Zersetzung des Ultramarins durch Salzsäure in der Flüssigkeit gefunden wird, ist, wie oben gezeigt wurde, nicht erst durch Zersetzung von unterschwefligsauren Salzen entstanden, sie ist an Kalk gebunden und trägt nichts weniger als zur Bildung der Farbe bei.

Der Schwefel kann auch aus dem Grunde nicht in der Form von unterschwefligsaurem Salz zur Constitution der Farbe beitragen, weil dieses Salz bei der Temperatur, bei welcher sich Ultramarin bildet, nicht bestehen kann, sondern in Schwefel und schwefelsaures Salz zerfällt. Endlich ist aufser dem Sauerstoff in der Kieselsäure, Thonerde, dem Eisenoxyd und Natron keiner mehr im Ultramarin enthalten.

Die Uebereinstimmung der Analysen bürgt hierfür. Es ist kein Raum da, bei der Annahme des Vorhandenseins von unterschwefliger Säure oder schwefliger Säure für je 16 Schwefel 8 oder 16 Sauerstoff in Rechnung zu bringen.

Der Schwefel kann im Ultramarin zur Bildung der blauen oder grünen Farbe nur in der Form von Mehrfach-Schwefelnatrium beitragen.

Beim Zusammenbringen von Salzsäure mit Ultramarin wird ein Hauptbestandtheil desselben, das Mehrfach-Schwefelnatrium, zersetzt, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, Schwefel fällt nieder. Bei Zusatz von überschüssiger concentrirter Säure bildet sich hydrothionige Säure HS_2, die an ihrem Geruch bemerkbar ist. Die Veränderungen, die das Ultramarin bei Behandlung mit Wasserstoff, beim Glühen für sich, mit Salpeter und Soda erleidet, weisen deutlich die Anwesenheit von Mehrfach-Schwefelnatrium nach.

Bei letzterem Versuche, sowie der Darstellung des blauen Ultramarins aus dem grünen ersieht man, dafs das erstere ein höheres Schwefelmetall enthält, als das letztere; denn die geschmolzene Masse wird erst grün, dann farblos.

Umgekehrt geht grünes in blaues über, wenn es mit Soda und Schwefel im Verhältnisse, dafs sich Mehrfach-Schwefelnatrium bildet, oder mit Schwefel allein, oder für sich an der Luft geglüht wird.

In allen drei Fällen entsteht aus dem Zweifach-Schwefelnatrium des grünen Fünffach-Schwefelnatrium des blauen. In den beiden ersten Fällen ergiebt sich diese Umwandlung durch einfache Aufnahme von Schwefel, im letzteren zieht ein Theil Kieselsäure des Silicates aus dem Zweifach-Schwefelnatrium Natrium, das sich an der Luft oxydirt, und Fünffach-Schwefelnatrium entsteht.

Silicat. — Dieser zweite Hauptbestandtheil des Ultramarins besteht aus Kieselsäure, Thonerde und Natron. Beim

Betrachten der Analysen der Ultramarine ist eine auffallende Uebereinstimmung dieser Körper nicht zu verkennen. Um zu einer Formel zu gelangen, berechnete ich ihr Sauerstoffverhältnifs in den gefundenen Mengen und fand dasselbe in

	für Kieselsäure	Thonerde	Natron
I.	5,154	3,642	1
II.	5,282	2,950	1
III.	4,108	2,677	1
IV.	3,475	2,233	1
V.	4,376	2,635	1
VI.	4,655	2,926	1
VII.	5,871	3,771	1

indem der Sauerstoffgehalt im Natron, als des in geringster Menge vorhandenen Bestandtheils, = 1 genommen wurde.

Diese Verhältnisse stimmen am besten mit der Zusammensetzung eines natürlich vorkommenden Silicates, des Nephelins, überein, bei welchem die Sauerstoffverhältnisse für

Kieselsäure	Thonerde	Natron	folgende sind :
4,5	3,0	1,	

denn die Formel des Nephelins ist :

$$[(2\ NaO)SiO_3] + 2\ [Al_2O_3,\ SiO_3].$$

Um schliefslich zu erfahren, in welchem Aequivalentenverhältnifs Schwefelnatrium mit dem Silicat verbunden ist, um somit dann die Formel für chemisch reines Ultramarin zu haben, dividirt man in den Sauerstoff des Natrons aus dem Silicat mit dem Sauerstoff des dem Schwefelnatrium entsprechenden Natrons; man erhält für :

	Sauerstoff d. Natrons im Silicat:	Sauerstoff d. d. Schwefelnatrium entsprechenden Natrons :	Verhältnifs derselben :	Abgerundetes Verhältnifs :
I.	3,844	0,992	3,875 : 1	4 : 1
II.	4,200	1,104	3,804 : 1	4 : 1
III.	4,962	0,661	7,507 : 1	7,5 : 1
IV.	5,411	0,736	7,352 : 1	7,5 : 1
V.	4,438	1,108	4,005 : 1	4 : 1
VI.	4,369	1,841	2,374 : 1	2 : 1
VII.	3,582	1,925	1,861 : 1	2 : 1.

Nr. III und IV sind Sorten von hellerem mattem Blau, die andern I, II und V dagegen von den feurigsten Sorten; man kann daher annehmen, dafs in dem chemisch-reinen Blau stets auf 4 Aequivalente Natron im Silicat 1 Aequivalent Fünffach-Schwefelnatrium und im reinsten Grün auf 2 Aeq. Natron 1 Aeq. Zweifach-Schwefelnatrium kommt, oder dafs im Blauen

2 Aeq. Nephelin mit 1 NaS_5

und im Grünen 1 „ „ „ 1 NaS_2

verbunden sind.

Die Formeln für die reinen Verbindungen sind demnach:

Blau : 2 ([(2 NaO)SiO_3] + 2 [Al_2O_3, SiO_3]) + 1 NaS_5.

Grün : 1 ([(2 NaO)SiO_3] + 2 [Al_2O_3, SiO_3]) + 1 NaS_2.

Um nun die Werthe der Bestandtheile der reinen Verbindungen, die durch die Analyse gefunden wurden, mit den aus der Formel berechneten Procenten vergleichen zu können, wurden die Verunreinigungen, als: Eisenoxyd, Thon, schwefelsaurer Kalk herausgeworfen, und die Gewichte der die reine Verbindung constituirenden Körper auf 100 berechnet. Man erhält dann für die blauen Ultramarine folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Die Formel verlangt:	
Kieselsäure	39,69	42,97	40,81	39,25	39,37	38,59	6 SiO_3
Thonerde	31,82	25,41	30,17	27,97	26,97	29,19	4 Al_2O_3
Natron	15,81	17,10	20,40	22,66	18,51	17,60	4 NaO
Natrium	3,03	3,34	2,02	2,28	3,43	3,27	1 Na
Schwefel a.	2,11	2,31	1,40	1,56	2,38	2,27	1 S
Schwefel b.	7,54	8,87	5,20	6,28	9,34	9,08	4 S
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Für das grüne:

	VI.	VII.	Die Formel verlangt:	
Kieselsäure	40,34	40,38	38,21	3 SiO_3
Thonerde	28,87	29,44	28,90	2 Al_2O_3
Natron	17,69	14,45	17,43	2 NaO
Natrium	5,56	5,76	6,46	1 Na
Schwefel	7,54	9,97	9,00	2 S
	100,00	100,00	100,00.	

Dafs die gefundenen Werthe mit den berechneten nicht genau übereinstimmen, d. h., dafs die Zusammensetzung der reinen blauen und grünen Verbindung in den analysirten Ultramarinen nicht ganz dieselbe ist, wie die aus der Formel berechneten, liegt in der Bildung derselben, auf welche Temperatur, Beschaffenheit des Thons grofsen Einflufs ausüben; vielleicht trägt auch die Art und Weise, wie die Analysen ausgeführt wurden, Schuld daran. Es ist möglich, dafs die Thone, die zur Darstellung verwandt wurden, verschieden leicht angreifbar durch Säure und Kalilauge sind.

Das schönste Blau, d. h. die reine Verbindung, wird wohl erhalten werden, wenn man ein Silicat von der Zusammensetzung des Nephelins mit Mehrfach-Schwefelnatrium in den gegebenen Verhältnissen auf die passende Temperatur erhitzt. Es bildet sich merkwürdiger Weise nach den jetzigen Erfahrungen meist nur grünes Ultramarin. Wird dieses fein vertheilt und von den im Wasser löslichen Körpern, wie überschüssiges Schwefelnatrium, schwefligsaures und schwefelsaures Natron, durch Waschen getrennt und nun bei Zutritt von Luft und Zusatz von 2 Aeq. Schwefel auf 2 Aeq. der grünen Verbindung erhitzt, so erhält man 1 Aeq. der blauen und 1 Aeq. schwefelsaures Natron, das durch Waschen entfernt wird. Die Erfahrung allein kann lehren, bei welchen Temperaturen die grüne Verbindung sich bildet und bei welcher die grüne in die blaue übergeht. Bei letzterer Operation ist, wie alle Versuche und die Theorie zeigen, Luftzutritt unentbehrlich. Die blaue Verbindung des künstlichen Ultramarins ist allen Eigenschaften und Analysen nach die gleiche, wie die im Lasurstein und den verwandten Mineralien, Hauyn, Nosean und Sodalith.

Leider existirt vom Lasurstein keine Analyse, die einer wahrscheinlichen Deutung fähig wäre, die letzte, von Field ausgeführte *), entspricht einigermafsen der Formel :

*) Liebig u. Kopp's Jahresber. für 1851, 809.

$3 [2 (NaO, SiO_3) + (Al_2O_3 + 2 SiO_3)] + NaS.$

Es ist jedoch der Schwefel gewifs nicht ganz gefunden.

Die für Nosean, Hauyn und Sodalith existirenden Formeln sind :

Nosean	$[(3 RO)SiO_3] +$	$3 (Al_2O_3, SiO_3) +$	$NaOSO_3$ *)
Hauyn	„	„	$+ 2 CaOSO_3$ *)
Sodalith	„	„	$+ NaCl.$

Bei Vergleichung der Silicate dieser drei Mineralien mit dem im Ultramarin enthaltenen ist eine bedeutende Aehnlichkeit nicht zu verkennen, denn sie setzen voraus das Sauerstoffverhältnifs von

	Natron	zu	Thonerde	zu	Kieselsäure
wie	1	:	3	:	4,

während das durchschnittliche Verhältnifs beim Ultramarin sich ergab wie

1	:	3	:	4,5.

Man könnte defshalb auch annehmen, im Ultramarin sei das gleiche Silicat enthalten, wie im Nosean u. s. w., dann müfste aber vorausgesetzt werden, dafs das Aetzkali zur Trennung von Thon und Kieselsäure mehr Kieselsäure aus dem rückständigen Thon ausgezogen habe, als aus der zersetzten blauen Verbindung herrührte.

Uebersicht einiger Untersuchungen über metallhaltige Radicale.

Zur Ergänzung der in den früheren Bänden dieser Annalen enthaltenen Mittheilungen über metallhaltige Radicale folgen hier die Resultate neuerer, unter Löwig's Leitung ausgeführter Versuche über solche Verbindungen.

*) Whitney, Pogg. Ann. LXX, 431.

Ueber die Stibamyle;

von *F. Berlé* *).

Berlé untersuchte die bei der Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium sich bildenden Verbindungen; die Darstellung des Antimonkaliums wurde nach Löwig's Verfahren **) vorgenommen. Diese Legirung wurde unter allmäligem Zusatz etwa ihres halben Volums an trockenem Sand fein gepulvert, in Glaskölbchen gebracht, so dafs diese etwa zu ⅓ damit angefüllt waren, und hinlänglich viel Jodamyl zugesetzt, um die Masse damit ganz zu durchfeuchten. Nach einiger Zeit, manchmal erst nach einigem Erwärmen fand heftige Einwirkung statt, so dafs das überschüssige Jodamyl sich verflüchtigte, welches mittelst einer aufgesteckten Destillationsröhre verdichtet wurde. Die Kölbchen wurden nun verkorkt, ihr Inhalt (eine graue pulverig zusammenhängende Masse) nach dem Abkühlen mit etwas Wasser aufgeweicht, und dann in einen geräumigen, vorher mit Kohlensäure gefüllten Cylinder entleert. In diesem wurden sie wiederholt mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung wurde, nachdem sie sich bei ruhigem Stehen geklärt hatte, in einen grofsen, mit Kohlensäure gefüllten Kolben gebracht, und nach Zusatz von etwas Wasser der Aether vollständig abdestillirt. Es hinterblieb *Stibtriamyl*, durch das noch vorhandene Wasser vor der Einwirkung der Luft geschützt.

Das reine *Stibtriamyl* ist eine durchsichtige, schwach gelbliche Flüssigkeit, unter 20° sehr zähflüssig, bei höherer Temperatur leichter beweglich. Es riecht eigenthümlich aromatisch, und schmeckt bitter, etwas metallisch und lange

*) J. pr. Chem. LXV, 385.

**) Diese Annalen LXXV, 316.

nachhaltend. Sein spec. Gewicht ist = 1,1333 bei 17°. In Berührung mit atmosphärischer Luft raucht es stark, ohne sich dabei zu entzünden; es zersetzt sich dabei und ein weifses Pulver scheidet sich aus. Ein Tropfen davon, auf einem Stück Fliefspapier der Luft dargeboten, erwärmt sich so stark, dafs die Papierfaser verkohlt. Bei Gegenwart sehr geringer Mengen (2 pC.) Amylalkohol oder Jodamyl zersetzt sich das Stibtriamyl zwar noch an der Luft, aber ohne zu rauchen oder sich merklich zu erwärmen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in wasserfreiem Alkohol, sehr leicht löslich in Aether. Mit Jodamyl 8 Tage lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade erhitzt, zeigte es keine Vereinigung mit demselben. Seine Zusammensetzung ist $(C_{10}H_{11})_3Sb$.

	berechnet	gefunden		
1 Sb	37,72	—		
30 C	52,63	53,55	52,56	51,66
33 H	9,65	10,00	10,00	10,00.

Ist das auf die oben angegebene Weise dargestellte Stibtriamyl mit freiem Amylalkohol (wenn das angewendete Jodamyl nicht rein war) oder mit Jodamyl verunreinigt, so läfst sich folgender Weg zur Darstellung reiner Verbindungen desselben einschlagen. Das unreine Stibtriamyl wird in einer Mischung von Aether und Weingeist gelöst, Brom in weingeistiger Lösung vorsichtig zugefügt, bis die Färbung desselben eben nicht mehr verschwindet, dann durch Zusatz von viel Wasser das Bromstibtriamyl ausgefällt, letzteres mittelst in Weingeist suspendirten Silberoxyds in Stibtriamyloxyd umgewandelt, die entstehende Lösung abermals durch Wasser niedergeschlagen, das ausgeschiedene Oxyd in Salzsäure und Weingeist gelöst, und durch abermaligen Zusatz von Wasser die reine Chlorverbindung dargestellt, die von einem geringen Wassergehalt

durch längeres Erhitzen auf 100° und mittelst Chlorcalciums befreit wird.

Das Stibtriamyl bildet Verbindungen mit Sauerstoff, Jod u. a., in welchen Berlé auf 1 Aeq. des Radicals 2 Aeq. des electronegativeren Bestandtheils annimmt, entsprechend wie dieses Löwig für die Verbindungen des Stibäthyls *) gethan hatte. (Eine andere Ansicht über die Constitution der Verbindungen der metallhaltigen Radicale, welche auf 1 Aeq. Metall 3 Aeq. eines Alkoholradicals enthalten, vgl. S. 330.)

Stibtriamyloxyd entsteht bei dem langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung des Stibtriamyls an der Luft. Es hinterbleibt eine graulich-gelbe, sehr zähe, harzige Masse, die bei dem Erwärmen etwas flüssiger wird, bei stärkerem Erhitzen aber sich leicht zersetzt. Sie schmeckt und riecht dem Stibtriamyl ähnlich. Sie ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in wässerigem Alkohol und in Aether, leichtlöslich in wasserfreiem Alkohol. Ihre alkoholische Lösung fällt die Oxyde der schweren Metalle aus den Salzen derselben. Sie löst sich leicht in Sauerstoff- und in Wasserstoffsäuren, die entstehenden Verbindungen werden aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt.

Chlorstibtriamyl, durch Lösen des Oxyds in Salzsäure oder auf die S. 317 angegebene Art dargestellt, ist eine gelbliche, bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssige, in höherer Temperatur dünnflüssigere durchscheinende Flüssigkeit von gröfserem spec. Gewicht als das des Wassers; es löst sich in Alkohol und in Aether; aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt hält es etwas Wasser und Alkohol hartnäckig zurück, von denen es nur durch langes Erhitzen auf 100° und Trocknen über Chlorcalcium befreit wird. Es riecht und schmeckt eigenthümlich, dem Radical ähnlich.

*) Diese Annalen LXXV, 329.

Ueber 160° zersetzt es sich. Seine Zusammensetzung ist $(C_{10}H_{11})_3Sb, Cl_2$:

		berechnet	gefunden	
1	Sb	31,23	—	
30	C	43,69	44,59	43,63
33	H	8,09	8,27	9,00
2	Cl	16,99	16,83.	

Jodstibtriamyl wird gleichfalls durch Auflösen des Oxyds in Jodwasserstoffsäure und Ausfällen mit Wasser erhalten, oder durch Zusatz von Jod zum Radical, so lange noch Entfärbung eintritt. Es ist der Chlorverbindung sehr ähnlich; seine Zusammensetzung ist $(C_{10}H_{11})_3Sb, J_2$. Auch das Bromstibtriamyl, welches in entsprechender Weise entsteht, zeigt dieselben Eigenschaften.

		berechnet	gefunden			berechnet	gefunden	
1	Sb	21,65	—	1	Sb	23,35	—	
30	C	30,20	29,28	30	C	36,54	36,04	
33	H	5,54	6,10	33	H	6,71	6,75	
2	J	42,61	40,00	2	Br	32,92	32,27	32,30.

Wird Chlor- oder Jodstibtriamyl mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, und dann filtrirt, so bildet das Filtrat eine Emulsion, aus welcher sich nach einigem Stehen in der Wärme zwei Flüssigkeiten absondern : eine obere hellgelbe leichtbewegliche, und ein schwereres tief-ponceaurothes Oel. Bei langsamem Verdunsten der oberen Schichte scheiden sich feine, sternförmig gruppirte, weifse Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt werden. Auch das dunkelrothe Oel löst sich bei Zusatz von viel wässerigem Weingeist, und die Lösung giebt nach längerem Stehen die obigen Krystalle. Diese schmelzen schon bei etwa 20°; die geschmolzene Substanz löst sich nicht so leicht in Weingeist, wie die krystallisirte. Diese Verbindung,

die einzige krystallisirbare des Stibtriamyls, ist *salpetersaures Stibtriamyloxyd* $(C_{10}H_{11})_3Sb, O_2 + 2 NO_5$ (gefunden wurden darin 22,39 pC. Salpetersäure, die Formel verlangt 22,30); dasselbe löst sich nicht in Wasser oder Aether, es löst sich in wässerigem Weingeist; es schmeckt eigenthümlich metallisch.

Durch Zersetzung äquivalenter Mengen schwefelsauren Silberoxyds und einer Haloïdverbindung des Stibtriamyls in weingeistiger Lösung erhält man *schwefelsaures Stibtriamyloxyd* in Lösung. Dieses Salz wurde nur als ein ölartiger Körper erhalten, welcher 18,03 pC. Schwefelsäure ergab; der Formel $(C_{10}H_{11})_3Sb, O_2 + 2 SO_3$ entsprechen 18,26 pC.

Das weifse Pulver, welches sich bei der Einwirkung der Luft auf Stibtriamyl bildet, ist unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser; es löst sich nicht in Salzsäure, unvollständig in rauchender Salpetersäure, langsam in Königswasser. Es bleibt auch bei starkem Erhitzen unverändert; erst in der Rothglühhitze zersetzt es sich. Berlé vermuthet, dafs es eine Verbindung $(C_{10}H_{11})_3Sb, O_2 + 2 SbO_3$ sei. — Als Schwefelwasserstoff längere Zeit zu dieser, in Weingeist suspendirten Verbindung geleitet wurde, schied sich sogleich ein weifses Pulver aus, das allmälig orangefarben wurde und dann eine breiartige Masse bildete, die sich nicht filtriren liefs. Nach Zusatz einer grofsen Menge von Weingeist und Aether schied sich bei längerem Stehen in der Wärme ein orangerother flockiger Niederschlag ab, welcher getrocknet ein braungelbes, in Alkohol, Aether und Wasser unlösliches Pulver darstellte, sich erst in sehr hoher Temperatur zersetzte und mit rauchender Salpetersäure übergossen sich entzündete. Berlé hält diese Verbindung für $(C_{10}H_{11})_3Sb, S_2 + 2 SbS_3$ (sie ergab 18,38 pC. Schwefel; die Formel verlangt 17,59). Eine mit dieser als identisch betrachtete

Verbindung bildet sich bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung des Stibtriamyloxyds.

Als das Product der Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium, statt mit Aether ausgezogen zu werden, in einer Kohlensäureatmosphäre der Destillation unterworfen wurde, ging eine Flüssigkeit über, welche zur Befreiung von unzersetztem Jodamyl über Antimonkalium rectificirt wurde. Die so erhaltene Flüssigkeit entwickelte bei dem Erwärmen auf etwa 80° ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, welches mit leuchtender Flamme und unter Ausstofsung eines weifsen Rauchs von Antimonoxyd brannte, durch Wasser nicht absorbirt wurde, aber bei längerer Berührung mit demselben Antimon als weifsen Beschlag der Gefäfswandungen ausschied. — Nach dem Austreiben des Gases war die Flüssigkeit grünlich-gelb, eigenthümlich aromatisch riechend und bitter schmeckend, ziemlich leicht beweglich, specifisch schwerer als Wasser. Sie war unlöslich in Wasser, nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und mit Aether. An der Luft raucht und erwärmt sie sich nicht; angezündet verbrennt sie mit stark leuchtender Flamme unter Ausstofsung eines weifsen Rauchs von Antimonoxyd; in reinem Sauerstoffgas erhitzt explodirt sie auf das Heftigste; durch rauchende Salpetersäure wird sie unter bedeutender Wärmeentwickelung zersetzt. Sie hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{11})_2Sb$, und Berlé bezeichnet sie als *Stibbiamyl*.

	berechnet	gefunden		
1 Sb	47,6		—	
20 C	44,3	45,13	43,30	44,83
22 H	8,1	8,80	9,01	8,60.

Wenn eine ätherische Lösung von Stibbiamyl an der Luft verdunstet, zieht das entstehende Oxyd Kohlensäure an. Als Berlé das Radical längere Zeit in einem Strom von

Kohlensäure auf 100° erhitzte, erhielte er eine Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften wie das reine Radical, nur zähflüssiger, welche 42,19 pC. Kohlenstoff ergab und von ihm als kohlensaures Stibbiamyloxyd $(C_{10}H_{11})_2Sb, O + CO_2$ betrachtet wird (diese Formel verlangt 41,52 pC. Kohlenstoff). — Die Haloïdsalze des Stibbiamyls sind klebrige Flüssigkeiten; das schwefelsaure und das salpetersaure Salz werden aus ihrer weingeistigen Lösung durch Wasser schleimig niedergeschlagen, und werden beim Austrocknen zu amorphen festen Körpern.

Ueber das Stibäthylium und seine Verbindungen;

von *Raimund Löwig* *).

C. Löwig und Schweizer **) hatten bei der Bereitung des Stibäthyls aus Antimonkalium und Jodäthyl beobachtet, dafs sich in dem zuerst Uebergehenden öfters farblose Krystalle in kleiner Menge bildeten, welche sie für Jodstibäthyl $(C_4H_5)_3Sb, J_2$ hielten. Landolt ***) fand bei der Untersuchung der entsprechenden Methylverbindung, dafs sie in eine andere Reihe gehört, nicht Jodstibmethyl $(C_2H_3)_3Sb, J_2$ ist, sondern $(C_2H_3)_4Sb, J$; diese letztere, von ihm als Jodstibmethylium bezeichnete Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Stibmethyl. Landolt hielt bereits die von Löwig und Schweizer beobachteten Krystalle für das Jodstibäthylium $(C_4H_5)_4Sb, J$; umfassendere Untersuchungen über die Bildung dieser Verbindung aus Jod-

*) J. pr. Chem. LXIV, 415.

**) Diese Annalen LXXV, 321 u. 338.

***) Daselbst, LXXVIII, 91.

äthyl und Stibäthyl und über andere Verbindungen des darin enthaltenen Radicals $(C_4H_5)_4Sb$, des *Stibäthyliums*, hat nun R. Löwig angestellt.

Jodstibäthylium. — Die chemische Verbindung des Jodäthyls mit dem Stibäthyl geht, obgleich beide Substanzen sich in jedem Verhältnisse mischen lassen, doch nur schwierig von statten, viel schwieriger als die des Jodmethyls mit dem Stibmethyl, welche beiden letzteren Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur sich augenblicklich unter Wärmeentwickelung vereinigen. In einer Mischung von Jodäthyl und Stibäthyl bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur auch nach längerer Zeit keine Verbindung derselben; sehr langsam nur tritt eine Verbindung ein, wenn die Mischung mit Wasser übergossen längere Zeit steht, aber rasch unter starker Wärmeentwickelung, wenn die Mischung in eine Glasröhre eingeschlossen der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt wird. Am leichtesten gewinnt man das Jodstibäthylium, wenn man gleiche Volume Stibäthyl und Jodäthyl mischt, die Mischung in eine mit Kohlensäure gefüllte Retorte bringt, deren Hals zu einer Spitze ausgezogen ist, die Retorte fast mit Wasser anfüllt, die Spitze zuschmilzt, und die Retorte nun in kochendes Wasser bringt, wo nach 2 bis 3 Stunden die Verbindung sich vollständig bildet und eine wässerige Lösung von Jodstibäthylium entsteht. Man wendet wenigstens 6- bis 8mal so viel Wasser an, als die Mischung von Stibäthyl und Jodäthyl beträgt, damit sich nicht schon während des Erkaltens Jodstibäthylium in der Retorte abscheide. Nach dem Erkalten verdunstet man die wässerige Lösung langsam auf dem Wasserbad (sie färbt sich dabei etwas gelb, was man durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak verhüten kann). Das Jodstibäthylium krystallisirt alsdann, und namentlich bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung in schönen grofsen durchsichtigen hexagonalen Säulen; aus einer heifs

gesättigten Lösung scheidet es sich in kleinen spiefsigen Nadeln ab, die sich an der Luft gelblich färben. Es schmeckt intensiv bitter; es ist geruchlos. 100 Theile Wasser lösen bei 20° 19,02 wasserfreies Salz; noch löslicher ist die Verbindung in wasserfreiem Weingeist, aber nur wenig löslich in Aether. Das krystallisirte Salz ist $(C_4H_5)_4Sb$, J + 3 HO; das Krystallwasser (6,52 berechnet, 6,70 gefunden) entweicht bei 100°.

Krystallisirtes Salz			Wasserfreies Salz			
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden	
1 Sb	32,33	—	1 Sb	34,33	—	
16 C	24,06	23,96-24,25	16 C	25,80	25,75	25,84
23 H	5,77	5,87- 6,28	20 H	5,47	5,64	5,58
1 J	31,83	31,82-32,24	1 J	34,40	34,38	34,17
3 O	6,01	—				

Manchmal, namentlich aus warmer Lösung, scheidet sich ein Theil des Salzes in warzenförmigen Krystallbüscheln ab, nach Löwig als 2 [$(C_4H_5)_4Sb$, J] + 3 HO (gefunden 32,42 u. 32,60, berechnet 32,92 pC. Jod).

Bei Zusatz von wässerigem Quecksilberchlorid zu einer Lösung von Jodstibäthylium entsteht ein weifser, schon in gelinder Wärme zu einer öligen Flüssigkeit schmelzender Niederschlag. Operirt man mit heifsen Lösungen und setzt vorsichtig Quecksilberchlorid zu, bis sich keine Oeltropfen mehr ausscheiden, so enthält die Lösung reines Chlorstibäthylium, und die gefällte Substanz ist eine Verbindung 3 HgJ + $(C_4H_5)_4Sb$, J.

	berechnet	gefunden	
1 $(C_4H_5)_4Sb$	23,27	—	
3 Hg	28,49	29,30	28,40
4 J	48,24	49,00	48,60.

Diese Doppelverbindung ist unlöslich in Wasser und in Aether, schwierig löslich in kochendem Weingeist; aus der

letzteren Lösung scheidet sie sich bei dem Abkühlen in weifsen hexagonalen Säulen aus. Werden diese Krystalle, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändern, in Wasser von etwa 70° gebracht, so schmelzen sie zu einer hellgelben ölartigen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten des Wassers zu einer weifslichen, nach einiger Zeit (namentlich durch Berührung und durch Ritzen) sich röthenden Masse wird; aus der Lösung der rothgewordenen Verbindung in kochendem Weingeist scheiden sich wieder die weifsen Krystalle aus.

Frisch gefälltes Jodquecksilber verändert in einer warmen Lösung von Jodstibäthylium augenblicklich seine Farbe; setzt man so viel des ersteren zu, bis die rothe Farbe desselben nicht mehr verändert wird, so enthält die Lösung kein Jodstibäthylium mehr, und das Ausgeschiedene schmilzt beim Erwärmen zu einer gelben öligen Flüssigkeit. Letztere Verbindung, durch Zusatz von etwas Jodstibäthylium und längeres Schütteln mit warmem Wasser von überschüssig zugefügtem Jodquecksilber befreit, hat die Zusammensetzung 3 HgJ + 2 [$(C_4H_5)_4Sb$, J] :

	berechnet	gefunden	
2 $(C_4H_5)_4Sb$	34,38	—	
3 Hg	21,06	20,86	21,80
5 J	44,56	44,32	44,52.

Auch diese Verbindung ist unlöslich in Wasser und in Aether, schwierig löslich in kochendem Weingeist, aus welcher Lösung sie sich in weifsen säulenförmigen Krystallen abscheidet. In warmem Wasser werden diese zu einer öligen hellgelben Flüssigkeit, die zu einer grünlichgelben (aber sich nicht röthenden) wachsartigen Masse erstarrt.

Chlorstibäthylium wird in der S. 324 angegebenen Weise durch genaue Zersetzung des Jodstibäthyliums mittelst Quecksilberchlorids in Lösung, und durch Verdunsten der letztern,

zuletzt im leeren Raume über Schwefelsäure, in wasserhaltigen, leicht zerfliefslichen, nadelförmigen Krystallen erhalten; auch in Weingeist ist es leicht löslich; es schmeckt intensiv bitter; bei 100° getrocknet ist es ein weifses Pulver von der Zusammensetzung $(C_4H_5)_4Sb, Cl$:

	berechnet	gefunden	
1 Sb	56,03	—	
16 C	34,29	33,29	33,21
20 H	7,01	7,76	7,63
1 Cl	12,67	11,13	12,50.

Das Chlorstibäthylium bildet mit Quecksilberchlorid zwei Doppelsalze. Aus der Mischung der Lösungen von 1 Aeq. Jodstibäthylium und 3 Aeq. Quecksilberchlorid scheidet sich beim Erwärmen im Wasserbad die Joddoppelverbindung als gelbliches Oel ab, und aus der wässerigen Lösung krystallisirt beim Erkalten und Verdunsten eine Verbindung $3\,HgCl + (C_4H_5)_4Sb, Cl$ in weifsen blätterigen Krystallen, die in Weingeist und in Wasser löslich, in Aether unlöslich sind. Bei Zusatz einer concentrirten Lösung von Quecksilberchlorid zu einer concentrirten Lösung von Chlorstibäthylium scheidet sich ein weifses, in Wasser schwerlösliches Pulver von der Zusammensetzung $3\,HgCl + 2\,[(C_4H_5)_4Sb, Cl]$ aus.

$3\,HgCl + (C_4H_5)_4Sb, Cl$	berechn.	gefunden
1 $(C_4H_5)_4Sb$	35,66	—
3 Hg	43,67	43,8-44,8
4 Cl	20,67	20,0-21,0

$3\,HgCl + 2\,[(C_4H_5)_4Sb, Cl]$	berechn.	gefunden	
2 $(C_4H_5)_4Sb$	60,73	—	
3 Hg	31,92	31,8	32,2
5 Cl	18,25	18,4	18,5.

Eine verdünnte weingeistige Lösung von Chlorstibäthylium wird auf Zusatz von Platinchlorid nicht gefällt; bei langsamem Verdunsten der Flüssigkeit bilden sich luftbeständige gelbe, in Wasser und in Weingeist ziemlich leicht lösliche Krystalle von der Zusammensetzung $3\,PtCl_2 + 2\,[(C_4H_5)_4Sb, Cl]$; sie ergaben 67,2 bis 69,2 pC. Kalium-

platinchlorid, während nach der Formel sich 68,53 pC. berechnen.

Bromstibäthylium wurde durch Verdunsten der mit Bromwasserstoffsäure gesättigten Lösung des Stibäthyliumoxyds in weifsen nadelförmigen Krystallen dargestellt, welche Krystallwasser enthalten, nicht zerfliefslich, aber in Weingeist und in Wasser leicht löslich sind; das bei 100° getrocknete Salz ergab 24,4 pC. Brom, nach der Formel $(C_4H_5)_4Sb, Br$ berechnen sich 24,61. — Bei Zusatz einer Bromlösung zu einer Lösung von Stibäthyliumoxyd scheidet sich eine röthliche ölige Flüssigkeit aus und in der gefärbten Lösung ist Bromstibäthylium enthalten; bei dem Eindampfen der wässerigen Lösung der öligen Flüssigkeit tritt Entfärbung ein und es hinterbleibt ein krystallinisches Pulver, wahrscheinlich bromsaures Stibäthyliumoxyd.

Stibäthyliumoxyd wird durch Zersetzung des Jodstibäthyliums in wässeriger oder weingeistiger Lösung mittelst frisch gefällten Silberoxyds dargestellt. Das Filtrat, durch vorsichtiges Ausfällen mit Salzsäure von einer Spur aufgelösten Silberoxyds befreit, wird zuerst auf dem Wasserbade und dann im leeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, und es hinterbleibt Stibäthyliumoxydhydrat als eine fast farblose dickölige Flüssigkeit von stark alkalischem und intensiv bitterem Geschmack, die sich in jedem Verhältnifs in Wasser und in Weingeist, aber nicht in Aether löst. Das Stibäthyliumoxyd ist eine starke Base, bläut geröthetes Lackmuspapier, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus; es fällt die Oxyde aus den Salzen des Kupferoxyds, Silberoxyds und Quecksilberoxyds, ohne dafs sich die Niederschläge in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder lösen; eben so verhält es sich gegen die Salze des Manganoxyduls, Eisenoxyduls und Chromoxyds, sowie der Magnesia. Es fällt Zinkoxyd- und Thonerdesalze, und löst im Ueberschusse zuge-

setzt den Niederschlag wieder auf. Kalk- und Barytsalze werden durch das Stibäthyliumoxyd nicht zersetzt. Es scheint bei 100° etwas flüchtig zu sein, wird übrigens bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Es bildet mit den Säuren saure und neutrale Salze, die sämmtlich in Wasser und in Weingeist löslich, meistens schon an der Luft zerfliefslich sind, und intensiv bitter schmecken. — Das schwefelsaure Salz erhält man am besten durch Zersetzung äquivalenter Gewichte von schwefelsaurem Silberoxyd (das man im trockenen Zustand fein gepulvert anwenden kann) und Jodstibäthylium; aus dem Filtrat krystallisirt es im leeren Raume über Schwefelsäure in kleinen harten, äufserst zerfliefslichen Krystallen $(C_4H_5)_4Sb, O + SO_3$ (gefunden 13,43 bis 13,56, berechnet 13,65 pC. Schwefelsäure). — Das salpetersaure Salz, in entsprechender Weise dargestellt, krystallisirt in farblosen langen Nadeln, ist gleichfalls zerfliefslich; es ergab nach dem Trocknen bei 100° 17,17 u. 17,32 pC. Salpetersäure, während sich nach der Formel $(C_4H_5)_4Sb, O + NO_5$ 17,57 pC. berechnen. — Das kohlensaure Salz bildet nach dem Verdunsten der Lösung im leeren Raume eine zähe, an der Luft sogleich zerfliefsende Masse. — Werden heifse Lösungen äquivalenter Gewichtsmengen von ameisensaurem Bleioxyd und Jodstibäthylium gemischt, und die Flüssigkeit noch heifs vom ausgeschiedenen Jodblei abfiltrirt, so krystallisirt während des Erkaltens das ameisensaure Salz in farblosen sechsseitigen Nadeln aus, die in Wasser schwer löslich, in Weingeist leichter löslich sind und sich an der Luft allmälig gelblich färben. — In gleicher Weise und mit ähnlichen Eigenschaften wird das essigsaure Salz erhalten, das in Wasser etwas leichter löslich ist; es sowohl als das vorhergehende Salz enthalten kein Krystallwasser. — Die mit Bernsteinsäure gesättigte Lösung der Base hinterläfst nach dem Verdunsten eine syrupdicke, nicht krystallisirende, in Wasser und in Weingeist sehr leicht

lösliche Masse. — Eine äquivalente Gewichte von Stibäthyliumoxyd und Oxalsäure enthaltende Lösung hinterläfst nach dem Verdunsten eine krystallinische Masse, welche 12,36 pC. Oxalsäure ergab (der Formel $(C_4H_5)_4Sb$, O + C_2O_3 entsprechen 12,46 pC.). — Eine äquivalente Gewichte Stibäthyliumoxyd und Weinsäure enthaltende Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten einen syrupdicken Ruckstand, welcher nach längerem Stehen in der Wärme grofse zerfliefsliche Krystalle gab; eine die doppelte Menge Weinsäure enthaltende Lösung gab Büschel zerfliefslicher feiner durchsichtiger Nadeln. Ein dem neutralen weinsauren Salz entsprechendes traubensaures Salz wurde, mit ähnlichen Eigenschaften, gleichfalls erhalten.

Schwefelstibäthylium wurde dargestellt durch Sättigen der wässerigen Lösung des Stibäthyliumoxyds mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung bei abgehaltener Luft; es hinterblieb eine gelbliche ölige, nicht krystallisirende Flüssigkeit, die sich in Wasser und in Weingeist leicht löste und gegen Metallsalze dieselben Reactionen zeigte wie das Schwefelkalium.

Ueber die Verbindungen des Stibäthyls;

von *W. Merck* *).

Löwig und Schweizer waren bei ihrer Untersuchung der Stibäthylverbindungen **) zu dem Resultat gekommen, das Radical $(C_4H_5)_3Sb$ verbinde sich mit 2 Aeq. eines electronegativen Körpers, z. B. zu dem Oxyd $(C_4H_5)_3Sb$, O_2, der Jodverbindung $(C_4H_5)_3Sb$, J_2 u. s. w. Zu entsprechenden

*) J. pr. Chem. LXVI, 56.

**) Diese Annalen LXXV, 315.

Formeln war Landolt für die Verbindungen des Arsentriäthyls $(C_4H_5)_3As$, Cahours u. Riche für die Verbindungen des Arsentrimethyls $(C_2H_3)_3As$ und Berlé für die Verbindungen des Stibtriamyls gelangt. Die Betrachtung, dafs sowohl Arsenbimethyl (Kakodyl) $(C_2H_3)_2As$ und Arsenbiäthyl $(C_4H_5)_2As$ als auch Arsenäthylium $(C_4H_5)_4As$ und Stibäthylium $(C_4H_5)_4Sb$ sich mit 1 Aeq. der electronegativen Körper vereinigen, liefs es Löwig in Zweifel ziehen, ob die Zusammensetzung der Stibäthylverbindungen wirklich die früher angegebene sei, oder ob nicht 1 Aeq. Wasserstoff mehr darin anzunehmen sei, für die Jodverbindung z. B. die Formel $(C_4H_5)_3Sb, J + HJ$ oder $(C_4H_5)_3HSb, J_2$. Da die procentische Zusammensetzung nach der neueren Vermuthung zu wenig von der nach der älteren Formel verschieden ist, als dafs die Analyse direct für die eine oder die andere entscheiden könnte, veranlafste Löwig folgende von Merck ausgeführte Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak und von Stibäthyl auf das Jodstibäthyl.

Die Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf das Jodstibäthyl führten nicht zu entscheidenden Resultaten. Bei der Mischung der Lösungen beider Körper in wasserfreiem Weingeist bleibt das Ganze klar und farblos; bei dem Verdunsten der Mischung im leeren Raume über Schwefelsäure entweicht zuerst das überschüssige Ammoniak, dann krystallisirt ein Salz in regulären Octaëdern mit 37 pC. Jod (das unten zu besprechende Jodstibtriäthyl), zuletzt Jodammonium. 1 Aeq. Jodstibäthyl nimmt dabei 1 Aeq. Ammoniak auf, und es bildet sich 1 Aeq. Jodammonium.

Von einer bei Abschlufs der Luft bereiteten ätherischen Lösung von Stibäthyl wurde die eine Hälfte genau mit Jod gesättigt, die andere zugemischt, und die Mischung in einer Kohlensäureatmosphäre verdunsten gelassen. Es bildeten sich zuerst die octaëdrischen Krystalle von Jodstibtriäthyl

$(C_4H_5)_3Sb$, J, später aber kleinere, leichter lösliche Krystalle von anderer Form, welche Merck als $(C_4H_5)_3HSb$, J betrachtet (das hierin enthaltene Radical $(C_4H_5)_3HSb$ nennt Löwig Stibtriäthylamin). Die letzteren Krystalle ergaben 36,52 bis 36,84 pC. Jod, während sich nach der Formel $(C_4H_5)_3HSb$, J 36,92 pC. berechnen. Merck betrachtet die Bildung dieser beiden Salze unter diesen Umständen als entscheidend dafür, dafs die früher als Jodstibäthyl bezeichnete und als $(C_4H_5)_3Sb$, J_2 betrachtete Verbindung wirklich noch 1 Aeq. Wasserstoff mehr enthalte und $(C_4H_5)_3Sb$, J + HJ oder $(C_4H_5)_3HSb$, J_2 sei. Er führt noch einige Verhältnisse an, z. B. die momentane Bildung des s. g. Jodstibäthyls bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung des Salzes $(C_4H_5)_3Sb$, J, um die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise zu unterstützen, läfst aber die Frage unbeantwortet, wie bei der directen Vereinigung des Jods mit dem Stibäthyl in der weingeistigen oder ätherischen Lösung die Verbindung $(C_4H_5)_3Sb$, J + HJ gebildet werden könne.

Das vorerwähnte, bei der Einwirkung von Ammoniak oder Stibäthyl auf das s. g. Jodstibäthyl sich bildende octaëdrische Salz bezeichnet Merck als *Jodstibtriäthyl*. Es krystallisirt aus der wässerigen oder weingeistigen, am schönsten aus der ätherischen Lösung in farblosen harten glasglänzenden Octaëdern oder Tetraëdern, ist geruchlos und verändert sich an der Luft oder im leeren Raume über Schwefelsäure nicht. Seine Zusammensetzung ist $(C_4H_5)_3Sb$, J :

	berechnet	gefunden
1 Sb	37,61	37,84
12 C	20,99	20,65-20,70
15 H	4,37	4,52- 4,63
1 J	37,03	36,68-37,70.

Das Jodstibtriäthyl zersetzt sich mit Bromquecksilber in wässeriger Lösung zu sich ausscheidendem Jodquecksilber

und Bromstibtriäthyl. Mit Quecksilberchlorid zersetzt es sich ebenso; die nach der Zersetzung äquivalenter Gewichtsmengen beider Substanzen filtrirte Flüssigkeit giebt nach dem Concentriren das *Chlorstibtriäthyl* als eine weifse strahlige, äufserst zerfliefsliche Masse, im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet $(C_4H_5)_3Sb, Cl$:

		berechnet	gefunden	
1	Sb	51,30	—	
12	C	28,63	28,14	
15	H	5,96	6,19	
1	Cl	14,11	13,90	13,74.

Aus der Lösung des Chlorstibtriäthyls scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure sogleich das saure Salz $(C_4H_5)_3Sb, Cl + HCl$ (das früher s. g. Chlorstibäthyl) als farblose Flüssigkeit ab.

Bei Zersetzung des Jodstibtriäthyls in wässeriger Lösung durch frisch gefälltes Silberoxyd bildet sich *Stibtriäthyloxyd;* das Filtrat ist von aufgelöstem Silberoxyd durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Jodwasserstoffsäure (nicht von Salzsäure, da das Chlorsilber in Stibtriäthyloxyd ziemlich löslich ist) zu befreien, und hinterläfst nach dem Verdunsten im Wasserbad und dann im leeren Raume über Schwefelsäure eine dicke syrupartige wasserhelle Masse, welche leicht in Wasser (unter starker Wärmeentwickelung) und in Weingeist, aber nur wenig in Aether löslich ist. Dieselbe ist geruchlos, schmeckt intensiv bitter und beifsend, fühlt sich schlüpfrig an, wie concentrirte Kalilauge, scheint bei 100° etwas flüchtig zu sein. Das Stibtriäthyloxyd reagirt stark alkalisch und verhält sich wie eine sarke Base. Es fällt die Oxyde aus den Salzen des Kupferoxyds, Quecksilberoxyds und Bleioxyds, ohne dieselben, wenn im Ueberschufs zugesetzt, wieder zu lösen; ebenso verhält es sich zu den Salzen des Manganoxyduls, Eisenoxyduls und Eisenoxyds. In Zinkoxyd- und Thonerdesalzen bewirkt es weifse Niederschläge,

die sich im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder lösen. Seine Salze sind leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, schmecken bitter und wirken nicht brechenerregend. — Das durch Zersetzung äquivalenter Mengen Jodstibtriäthyl und schwefelsaures Silberoxyd gebildete schwefelsaure Salz krystallisirt nicht, sondern hinterbleibt bei dem Verdunsten der Lösung als eine durchsichtige gummiartige, an der Luft leicht zerfliefsliche Masse, welche 14,81 pC. Schwefelsäure ergab (der Formel $(C_4H_5)_3Sb, O + SO_3$ entsprechen 15,07 pC.). In analoger Weise wurde das salpetersaure Salz dargestellt, welches bei dem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure als eine nicht zerfliefsliche, aber in Wasser leicht lösliche strahlige Masse zurückbleibt, die 19,0 pC. Salpetersäure ergab (der Formel $(C_4H_5)_3Sb, O + NO_5$ entsprechen 19,43 pC.); bei dem Abdampfen der Lösung dieses Salzes in verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad scheidet sich das saure Salz (früher als salpetersaures Stibäthyloxyd bezeichnet) in öligen, krystallinisch erstarrenden Tropfen aus, und kann dann durch Umkrystallisiren aus Wasser in schönen rhomboïdalen Krystallen erhalten werden. — Das kohlensaure Salz, entsprechend gebildet, bleibt nach dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad als syrupdicke, nicht krystallinische Masse zurück, und auch das essigsaure Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Wird die weingeistige Lösung des Stibtriäthyloxyds mit Schwefelwasserstoff gesättigt und die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten überlassen, so bilden sich schöne Krystalle, die mit den früher als Schwefelstibäthyl beschriebenen übereinstimmen und von Merck als $(C_4H_5)_3Sb, S + HS$ betrachtet werden.

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Aethyl;
von *F. Berlé* *).

Für die Untersuchung, welche Producte sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphornatrium bilden, liegt schon in der Darstellung der letzteren Verbindung eine grofse Schwierigkeit. Bei directer Einwirkung des Phosphors auf Natrium ist die Wärmeentwickelung so heftig, dafs Porcellangefäfse ihr nicht widerstehen. Versuche, das Phosphornatrium durch die Einwirkung von Phosphordämpfen auf weifsglühenden verkohlten Weinstein oder von Kohle auf phosphorsaures Natron zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Nur in der Art liefs sich Phosphornatrium darstellen, dafs Natrium unter Steinöl geschmolzen und Phosphor in kleinen Stücken allmälig zugesetzt wurde; die Wärmeentwickelung ist auch unter diesen Umständen bedeutend, und steigert sich manchmal bis zur Entzündung des Steinöls.

Das auf diese Art erhaltene Phosphornatrium war eine schwarze, körnig pulverige Masse, die sich von dem anhängenden Steinöl nicht vollständig befreien liefs. Es wurde wahrscheinlich hierdurch eine lebhaftere Einwirkung des Phosphornatriums auf Jodäthyl verhindert; erst bei hoher Temperatur fand Einwirkung statt. Die Operation wurde in der Weise, wie Löwig bei den früheren Darstellungen metallhaltiger Radicale verfuhr, in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt; es ging zuerst das überschüssige Jodäthyl über, und später eine gelbe, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Letztere hält Berlé für Phosphortriäthyl $(C_4H_5)_3P$, weil sie bei dem Erwärmen mit Jodäthyl zu einer gelblichweifsen krystallinischen Masse wurde, deren Jodgehalt dem

*) J. pr. Chem. LXVI, 73.

der Verbindung $(C_4H_5)_4P$, J sehr nahe kam (gefunden wurden 45,5 und 47,8 pC. Jod, der berechnete Jodgehalt ist 46,3 pC.). Im ganz reinen Zustand liefs sich keine dieser Verbindungen erhalten.

Als Jodäthyl, Phosphor und Natrium in eine starke Glasröhre eingeschmolzen etwa 6 Stunden lang auf 100° erhitzt wurden, bildete sich eine feste Masse. Bei dem Oeffnen der Röhre entwich ein brennbares Gas, wahrscheinlich Aethyl. Die Masse wurde mit wenig Wasser ausgezogen und zur Entfernung des gelösten Jodnatriums mit Aether und Alkohol versetzt; die von der wässerigen Schichte getrennte ätherisch-alkoholische Lösung gab bei dem Verdunsten undeutliche Krystalle, aus deren Lösung in Wasser ziemlich grofse Nadeln mit 67,77 pC. Jod krystallisirten; der Formel $(C_4H_5)_3P$, J + HJ entsprechen 67,2 pC. Jod. Indefs liefs sich auch auf diese Weise eine gröfsere Menge des Zersetzungsproducts nicht erlangen, da bei dem Erhitzen gröfserer Quantitäten Jodäthyl, Phosphor und Natrium Explosion eintrat.

Phosphor löst sich in der Wärme in grofser Menge in Jodäthyl, aber Phosphoräthyl wird nicht gebildet, wenn auch die Lösung mehrere Tage lang bei 100° erhalten wird.

Neue mafsanalytische Bestimmung des Chlors in Verbindungen;

von Dr. *Mohr.*

Levol hatte eine Chlorbestimmung durch Silberlösung angegeben, wo er das Ende der Fällung durch einen Zusatz von phosphorsaurem Natron sichtbar macht, indem die entstehende gelbe Färbung des Niederschlags durch phosphor-

saures Silberoxyd einen Ueberschufs von Fällungsmittel anzeigt. Bei einer Prüfung dieser Methode fand ich, dafs die Resultate immer zu hoch ausfallen. Der Grund davon liegt in der sehr schwachen Farbe des phosphorsauren Silberoxyds, indem davon eine bedeutende Menge nothwendig ist, um in dem Chlorsilberniederschlag sichtbar zu werden.

Läfst man zwei mit Zehendflüssigkeit gefüllte Buretten (Kochsalz und Silberlösung) neben einander gehen, und bestimmt die Kochsalzlösung mit Silberlösung, welche beide zu gleichen Volumen sich zersetzen, so erhält man verschiedene Zahlen :

Kochsalzlösung	Silberlösung
5 CC.	6,3
10 „	12,4-13
15 „	17,8-18,

während man ganz gleiche hätte erhalten sollen, wenn richtige Resultate gewonnen würden.

Ich wandte nun arseniksaures Natron an, und erhielt weit schärfere Anzeigen, da das arseniksaure Silberoxyd braunroth gefärbt ist. Ich hielt mich jedoch hierbei nicht lange auf, sondern ging, da es auf die Farbe des Silbersalzes ankam, auf chromsaures Kali über, mit einem über alle Erwartung gehenden Erfolge.

Wenn man phosphorsaures, oder arseniksaures, oder kohlensaures, oder chromsaures Silberoxyd mit Kochsalzlösung zusammenbringt, so werden diese Salze in neutraler und schwach alkalischer Lösung augenblicklich in Chlorsilber und ein anderes lösliches Salz zersetzt.

Es verschwindet dabei die Farbe des unlöslichen Silbersalzes. Je höher diefs gefärbt ist, desto kleinere Spuren desselben erkennt man und desto greller ist der Uebergang in den farblosen oder lichtgelben Zustand. Ist aber ein Tropfen Silberlösung über die Menge des Chlormetalles

vorhanden, so tritt die blutrothe Färbung des chromsauren Silberoxydes deutlich hervor. Hat man 0,2 CC. Silberlösung zu viel gegeben, so ist das Gemenge mehr als deutlich roth. Wäre chromsaures Kali farblos, so wäre die Erscheinung noch brillanter. Allein auch so sieht man die Bildung von chromsaurem Silberoxyd bis auf einen Tropfen Zehendsilberlösung. Die Lösung darf nicht sauer sein, weil alsdann das chromsaure Silberoxyd sich gar nicht, oder nur in kleinen Mengen bildet, weil ferner das saure chromsaure Kali eine etwas rothe Farbe zeigt. Dagegen schadet ein kleiner Ueberschufs von reinem kohlensaurem Natron nicht, weil dann jedesfalls nur die helle canariengelbe Farbe des einfach-chromsauren Kalis erscheint. Viel kohlensaures Natron ist nachtheilig, da das kohlensaure Silberoxyd keine hervortretende Farbe hat, wenn es gleich von Chlormetallen zersetzt wird. Es wurden nun wieder zwei mit Zehendlösung gefüllte Buretten neben einander aufgestellt, aus der Kochsalzburette eine unbestimmte Menge Flüssigkeit herausgelassen, dann mit der Silberlösung die röthliche Farbe hervorgebracht, und dann erst beide Buretten abgelesen. Es waren einige Cubikcentimeter einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali zugesetzt. Es wurden folgende Zahlen erhalten :

Kochsalzlösung	Silberlösung
4,2 CC.	4,3 CC.
6,7 „	6,8 „
11 „	11,1 „
12 „	12,1 „
17,65 „	17,75 „
18,2 „	18,3 „
25,85 „	25,95 „
26 „	26,1 „

Es war also jedesmal von der Silberlösung $\frac{1}{10}$ CC. mehr verbraucht worden, und diefs war diejenige Menge,

welche über die eigentliche Fällung ging und nothwendig war, um das Ende der Fällung anzuzeigen. Liefs ich nun bis zum Verschwinden der röthlichen Farbe Kochsalzlösung eintröpfeln, so standen beide Buretten vollkommen gleich. Je zwei der obigen in einer Linie stehenden Zahlen sind eine Chlorbestimmung, und wegen der Gleichheit der Zahlen mit richtigen Resultaten.

Ich wendete die Methode nun auf gewogene Mengen Chlormetalle an und erhielt die folgenden Zahlen :

0,2 Grm. chemisch-reines abgeknistertes Kochsalz = 34,4 CC. Silberlösung, dagegen 0,1 CC. Kochsalz = 34,3 CC. Silberlösung = 0,20051 Grm. Kochsalz.

0,2 Grm. Chlorkalium = 1) 26,8 CC. Silberlösung
2) 26,8 „ „
= 0,19985 Grm. Chlorkalium.

0,2 Grm. Salmiak = 1) 37,35 CC. Silberlösung
2) 37,25 „ „
Diefs giebt 1) 0,19967 Grm. Salmiak
2) 0,199138 „ „

Diese Versuche beweisen, dafs alkalische Chloride mit grofser Schärfe nach der Methode bestimmt werden können.

Ich habe das Verfahren auf Harn, Brunnenwasser, Mineralwasser, Salpeter, Potasche, Soda, chlorsaures Kali angewandt und überall die gleichbleibendsten Resultate erhalten.

Den Chlorgehalt einer Mineralquelle kann man an der Quelle selbst bestimmen.

Chlorbaryum, Chlorcalcium, Sublimat u. s. w. werden mit kohlensaurem Natron eben gefällt, und wenn der Niederschlag farblos ist, sogleich ohne Filtration mit Silberlösung gemessen. Die näheren Details werde ich im ersten Theile meines Lehrbuchs der Titrirmethode niederlegen.

Neue Untersuchungen über das Methyluramin und seine Abkömmlinge;

von *Dessaignes* *).

Ich habe vor etwa zwei Jahren **) unter der Bezeichnung *Methyluramin* eine starke Base kennen gelehrt, welche sich bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kreatin oder Kreatinin bildet. Diese Base, deren Formel $C_4H_7N_3$ ist, kann betrachtet werden als eine unter Elimination von Wasser aus Harnstoff und Methylamin gebildete Verbindung. Das Kreatin seinerseits kann betrachtet werden als glycolsaures Methyluramin *minus* Wasser, und das davon sich ableitende Sarcosin wäre dann eine amidartige Verbindung aus Glycolsäure und Methylamin. Wenn diese Ansicht über die Constitution dieser Körper richtig ist, so mufs sich aus ihnen Methylamin darstellen lassen. Und dieses ist, wie ich gefunden habe, wirklich der Fall.

Die Salze des Methyluramins entwickeln bei dem Erhitzen mit Kalilösung reichliche alkalische Dämpfe, welche ich in Salzsäure aufgefangen habe. Die Flüssigkeit dampfte ich zur Trockne ab, und aus dem Rückstand schied ich mittelst wasserfreien Alkohols den gröfsten Theil des Chlorammoniums ab. Das in Alkohol sich lösende Salz krystallisirt in glänzenden Blättern. Ich habe damit das Platindoppelsalz dargestellt, welches ich durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigte. Um das Methylamin aus dem Kreatin zu erhalten, habe ich letzteres mit Natron-Kalk erhitzt; ich habe das Platindoppelsalz in derselben Weise, wie vorher, dargestellt und gereinigt. Auch das Sarkosin entwickelt bei dieser

*) Compt. rend. XLI, 1258.

**) Diese Annalen XCII, 407. D. R.

Behandlungsweise Methylamin, aber ich habe letzteres aufserdem durch eine andere Reaction erhalten, welche sehr scharf vor sich geht.

Wird schwefelsaures Sarkosin in Wasser gelöst und mit braunem Bleihyperoxyd erhitzt, so zersetzt es sich unter lebhaftem Aufbrausen; die Flüssigkeit nimmt alkalische Reaction an und entwickelt einen eigenthümlichen betäubenden Geruch; es bildet sich ein schwefelsaures Salz, welches vermittelst Chlorbaryum zersetzt wurde, und das so entstehende salzsaure Salz wurde mit Platinchlorid versetzt. Das Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen, sehr glänzenden und sehr reinen hexagonalen Tafeln.

Endlich giebt das Kreatin bei der Oxydation durch Salpetersäure in der Wärme Ammoniak und eine Base, auf welche schon Chevreul aufmerksam gemacht hat, ohne sie indefs zu analysiren. Diese Base ist wiederum Methylamin; aber das mit dem auf diese Art gebildeten Methylamin dargestellte Platindoppelsalz ist nur schwierig von dem es begleitenden Ammoniumplatinsalz zu reinigen.

Folgende analytische Resultate dienen dem eben Gesagten zur Bestätigung :

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.		
Kohlenstoff	5,20	4,82	4,67	—	C_2	5,06
Wasserstoff	2,81	2,70	2,74	—	H_6	2,53
Stickstoff	5,43	5,42	5,15	—	N	5,90
Platin	41,22	41,26	41,80	41,96	Pt	41,56
Chlor	44,93	—	—	—	Cl_3	44,93.

I war dargestellt mittelst Sarkosin und Bleihyperoxyd, II mittelst Methyluramin und Kali, III mittelst Kreatin und Salpetersäure, IV mittelst Kreatin und Natron-Kalk.

Das braune Bleihyperoxyd oxydirt das Kreatin bei Zusatz von Schwefelsäure; bei dem Erhitzen wird diese Säure

fast vollständig gesättigt. Das so gebildete schwefelsaure Salz wurde in salzsaures Salz umgewandelt und aus diesem ein Platindoppelsalz dargestellt, das in schönen orangefarbenen Prismen krystallisirt und bei der Analyse ergab :

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	8,88	C_4	8,60
Wasserstoff	2,96	H_8	2,87
Stickstoff	14,35	N_3	15,05
Platin	34,77	Pt	35,30
Chlor	38,06	Cl_3	38,18.

Die berechnete Zusammensetzung ist die des Doppelsalzes von salzsaurem Methyluramin und Platinchlorid; das krystallisirte oxalsaure Salz verwittert bei 100° und verliert 12,95 pC. Wasser; aufserdem zeigte die von mir im freien Zustande dargestellte Base alle Eigenschaften des Methyluramins. Doch mufs ich bemerken, dafs ich, wiederholten Umkrystallisirens ungeachtet, das Platindoppelsalz und das oxalsaure Salz anscheinend in anderen Krystallformen erhielt, als sie die entsprechenden Salze des mittelst Quecksilberoxyds dargestellten Methyluramins zeigten.

Eine wässerige Lösung von Kreatinin zeigt bei dem Einleiten eines Stroms von salpetrigsaurem Gas Aufbrausen, bräunt sich bald und wird dann trübe; nach einigen Stunden entsteht darin eine reichliche Abscheidung kleiner undeutlicher und etwas gelblicher Krystalle, die bei längerem Verweilen in der überstehenden Flüssigkeit zu dicken Krystallen werden. Diese sind das salpetersaure Salz einer neuen sehr schwachen Base. Die Salze derselben werden schon bei dem Auflösen in Wasser theilweise durch dasselbe zersetzt. Wird verdünnte Ammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung der Säure zugesetzt, so schlägt sich ein weifses amorphes, in Wasser unlösliches Pulver nieder. Diese Base ist nach dem Auswaschen und Trocknen eine zusammenhängende, leichte,

zerreibliche Masse, deren Pulver weich anzufühlen ist und beim Reiben electrisch wird. Sie ist geschmacklos. Sie löst sich in verdünnten Säuren bei gelindem Erwärmen, und die Lösungen geben bei dem Erkalten gut krystallisirte und wenig lösliche Salze. Das salzsaure Salz bildet kurze, stark gestreifte Prismen. Das Doppelsalz mit Platinchlorid, welches ziemlich löslich ist, krystallisirt gleichfalls in grofsen Krystallen. Ich erhielt bei der Analyse der freien Base und dieser beiden Salze folgende Resultate:

Freie Base:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	34,46	C_{12}	33,64
Wasserstoff	5,24	H_{10}	4,67
Stickstoff	38,14	N_6	39,29
Sauerstoff	—	O_6	22,44.

Salzsaures Salz:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	25,18	C_{24}	24,40
Wasserstoff	5,50	H_{29}	4,90
Stickstoff	27,40	N_{12}	28,40
Sauerstoff	—	O_{18}	24,40
Chlor	17,95	Cl_3	17,90

Platindoppelsalz:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	13,06	C_{24}	13,09
Wasserstoff	2,83	H_{29}	2,63
Stickstoff	—	N_{12}	15,27
Sauerstoff	—	O_{18}	13,09
Chlor	29,31	Cl_9	29,04
Platin	26,34	Pt_3	26,86.

Die salzsaure Verbindung ist ein wasserhaltiges anderthalbfach-saures Salz:

$$2\ C_{12}H_{10}N_6O_6,\ 3\ HCl + 6\ HO.$$

Das Platindoppelsalz ist eine wasserhaltige Verbindung des vorhergehenden Salzes mit 3 Aeq. Platinchlorid. Die ungewöhnliche Zusammensetzung dieser Salze kann die dafür angenommenen Formeln etwas zweifelhaft erscheinen lassen, und ich beabsichtige, künftig noch weitere Untersuchungen darüber anzustellen. Doch mufs ich noch einer Umwandlung dieses Körpers erwähnen, welche die von mir ihm beigelegte Zusammensetzung zu bestätigen scheint.

Wenn die neue Base mit überschüssiger Salzsäure auf 100° erhitzt wird, so zersetzt sie sich leicht. Die Zersetzungs-

producte sind Oxalsäure, Chlorammonium und ein in langen glänzenden Prismen oder Blättern krystallisirender Körper, welcher sich langsam in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und auch etwas in Aether löst, einen unangenehmen fast metallartigen Geschmack hat, schmelzbar ist, sich ohne Zersetzung verflüchtigen läfst, mit Flamme und ohne Rückstand verbrennt, auf Reagenspapier schwach sauer einwirkt, und weder Kalk-, Baryt-, Bleioxyd-, Kupferoxyd- oder Zinkoxydsalze fällt, noch Quecksilberchlorid, noch salpetersaures Silberoxyd in verdünnter Lösung. Dieser Körper zeigt also die Eigenschaften der von Liebig *) entdeckten Substanz, welche in geringer Menge das Sarkosin begleitet. Der von diesem Chemiker gegebenen Beschreibung will ich für jetzt nur Eins hinzufügen : diese Substanz fällt in etwas concentrirter Lösung das salpetersaure Silberoxyd und das salpetersaure Quecksilberoxydul. Sie ergab mir bei der Analyse :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	37,61	C_8	37,50
Wasserstoff	3,69	H_4	3,12
Stickstoff	21,57	N_2	21,87
Sauerstoff	—	O_6	37,51.

Man kann die Beziehungen, welche einerseits zwischen dem Kreatinin und der unlöslichen Base und andererseits zwischen derselben Base und der von Liebig entdeckten Substanz stattfinden, in folgender Weise ausdrücken :

$$C_{16}H_{14}N_6O_4 + 14\ O = C_{12}H_{10}N_6O_6 + 4\ CO_2 + 4\ HO$$
2 Aeq. Kreatinin

$$C_{12}H_{10}N_6O_6 + 8\ HO = C_8H_4N_2O_6 + 4\ NH_3 + C_4H_2O_8$$
unlösl. Base.

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Kreatin bildet sich eine geringe Menge eines weifsen Pulvers, dessen

---

*) Diese Annalen LXII, 317. D. R.

Identität mit der vorhergehenden Base ich daran erkannte, dafs es beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° die von Liebig entdeckte Substanz bildete. Dieselbe Substanz erhielt ich endlich noch, indem ich die saure Mutterlauge, aus welcher sich die Krystalle des salpetersauren Salzes der neuen Base abgeschieden hatten, unter einer Glocke über Kalk verdunsten liefs.

Vermischte Notizen aus dem landwirthschaftlich-chemischen Laboratorium zu Göttingen;

von Dr. *W. Wicke.*

1. Ueber Granat-Guano.

Die unter dem Namen Granat oder Garnälen bekannten kleinen Seekrebse werden an der Nordseeküste, namentlich im Oldenburgischen, in grofser Menge gefangen und zum Verkauf nach Oldenburg, Bremen, Hamburg verfahren. Gekocht sind sie eine delicate Speise. Doch nur die gröfseren Thiere, die durch Siebe von den kleineren getrennt werden, kommen in den Handel. Der Abfall wird zum Düngen benutzt oder den Schweinen gegeben. Im erstern Falle säet man die Thiere mit dem Getreide aus. Auch Kartoffelfelder werden damit bedüngt. — Der Fabrikant Dencker in Varel ist nun auf den Gedanken gekommen, die Granat zu einem sog. künstlichen Guano zu präpariren und diesen in den Handel zu bringen. Zu dem Ende werden die Thiere gedörrt, gepulvert und verpackt. Es möchte die wohlfeilste und zweckmäfsigste Art sein, so zu verfahren. Deckt der Fang den Bedarf, so kann das Unternehmen von grofser Bedeutung werden.

Von dem genannten Herrn wurde mir 1 Pfund des neuen Dungstoffes zur Analyse und Werthbestimmung zugestellt. Der Granat-Guano ist ein hellgelbes Pulver, etwas faserig, wie ausgedörrtes Fleisch, mit eingestreuten flimmernden Partikelchen, die von den zerstörten Schalen herrühren. Er hat einen Fischgeruch an sich, ist übrigens von durchaus für den Transport und das Ausstreuen zweckmäfsiger Beschaffenheit.

Die Analyse, welche ich von Herrn Hanstein ausführen liefs, hat folgendes Ergebnifs geliefert.

Anhaltend bei 100° getrocknet verlor die Substanz nur noch sehr wenig an Gewicht.

Stickstoff	11,234	69,205 organ. Substanz
Sonstige organ. Substanzen	57,971	
Sand	13,643	
Kohlens. Kalk	6,317	
Phosphors. Erden . . .	5,263	4,345 phosphors. Kalk
		0,918 „ Magnesia
Chlornatrium	2,117	
Chlorkalium	2,102	
Schwefels. Natron . .	1,079	
Eisenoxyd	0,227	
	99,953.	

Vergleichen wir mit diesen Zahlen die durchschnittliche Zusammensetzung des guten peruanischen Guano, so enthält dieser :

Stickstoff	10-15	59 pC.
Sonstige organ. Stoffe .	49-44	
Sand	2	
Phosphors. Erden . . .	25	
Kali- u. Natronsalze . .	4	
Wasser	10	
	100.	

Der Granat-Guano kömmt also in seinem Stickstoffgehalt dem besseren peruanischen Guano gleich. Der Gehalt an phosphorsauren Salzen ist weit geringer, ein Mangel, der sich am besten durch Knochenmehl wird ausgleichen lassen. Die grofse Menge Sand erklärt sich aus dem Fange der Thiere am Strande.

Der Preis des Granat-Guano würde sich bei nach der von Stöckhardt aufgestellten Taxe für die agriculturchemischen Dungmittel auf circa 3 Thlr. 7 Ggr. berechnen. Dabei ist für den Stickstoff der höchste Werth, den Herr Stöckhardt sonst nur den fertig gebildeten Ammoniaksalzen beilegt, gesetzt. Ich glaube, dafs diefs durch die rasche Fäulnifs, deren der Granat-Guano fähig, motivirt ist. Folgender Versuch zeigt diefs. Uebergiefst man eine Probe mit Wasser und läfst solche bei mäfsiger Zimmerwärme acht Tage lang stehen, so reagirt das Wasser stark ammoniakalisch. Es entwickelt dann einen stechenden Geruch nach Ammoniak.

Ein Vortheil möchte noch für den Granat-Guano ins Gewicht fallen. Er ist nicht mit dem urinösen penetranten Geruch des gewöhnlichen Guano behaftet und er kann, wenn trocken aufbewahrt, nicht durch Verlust an Ammoniak sich verschlechtern.

---

2. Analyse zweier Mergel aus dem Lüneburgischen.

Nicht gar weit von dem bekannten Infusorienlager finden sich in der Lüneburger Haide weit erstreckte Mergellager, die für die dortige Gegend reiche Erwerbsquellen sind. Ein solcher Schatz ist das Westerweiher Mergellager, das schon, seit Menschengedenken ausgebeutet, immer noch einen unerschöpflichen Vorrath des trefflichen Dungmittels aufzuweisen hat. Es liegt an 30 Fufs tief unter der Oberfläche

und besteht aus zwei, deutlich durch ihre Farbe von einander gesonderten Schichten. Zuerst eine hellgelbe, 8 bis 10 Fufs mächtige Lage, und darunter die bessere bläulichgraue Sorte von 18 bis 20 Fufs Mächtigkeit.

In der Grube von plastischer Beschaffenheit zerfällt dieser Mergel an der Luft sehr bald zu einem feinen Pulver. Zerreibt man ihn zwischen den Fingern, so hat er ein äufserst zartes, fettiges Anfühlen. Gewifs ist wohl, dafs diese Zertheilung nicht durch mechanische Kräfte kann herbeigeführt sein. Man mufs glauben, dafs der Mergel sich durch chemische Actionen in Form eines Niederschlags aus dem Wasser abgesetzt habe. Wer ermifst aber die Zeit, die vergehen mufste, ehe aus präcipitirtem kohlensaurem Kalk sich Lager von solcher horizontalen und verticalen Erstreckung bilden konnten! Die Analyse ist ebenfalls von Herrn Hanstein ausgeführt.

Obere, gelbliche Schicht:

Kohlens. Kalk . . .	86,595
„ Magnesia	0,058
Eisenoxyd	6,756
Thonerde	0,367
Phosphorsäure . . .	0,367
Schwefelsäure . . .	0,034
Kieselsäure	2,423
Organische Substanzen	3,304
	99,904.

Untere, bläuliche Schicht:

Kohlens. Kalk . . .	87,346
„ Magnesia	0,523
Eisenoxyd	4,207
Thonerde	0,466
Phosphorsäure . . .	0,130
Schwefelsäure . . .	3,182
Kieselsäure	0,874
Organische Substanzen	3,875
	100,603.

3. Zur Physiologie der Chrysomela aenea.

In der Vierteljahrsschrift für practische Pharmacie, Bd. IV, S. 321 bis 324, 1855, findet sich eine chemische Untersuchung der Chrysomela aenea von J. B. Enz, an die ich unten einige Mittheilungen anknüpfen werde.

Enz führt an, dafs er von dem Gerbstoff, den die Blätter der Erlen, worauf die Thiere leben, reichlich enthalten, in den Käfern keine Spur wieder fand, und dafs daraus eine Zersetzung der Gerbsäure in den Körpern der Thiere in Zucker und Gallussäure zu folgern sei. (Bekanntlich fanden Wöhler und Frerichs, dafs die Gerbsäure, wenn sie durch den Organismus geht, in dem Harn als Gallussäure auftritt.) In den Contentis der Verdauungsorgane fand aber Enz weder bei den Larven noch bei den Käfern Gallussäure, dahingegen soll in den Flügeldecken der Käfer, wie in der Oberhaut der Larven gallussaures Eisenoxyd, innig mit Chitin verwebt vorkommen und dadurch die dunkelblaue schillernde Metallfarbe bedingt sein.

Die folgenden Mittheilungen beziehen sich auf die Excremente der Larven, wovon mir freilich eine nur geringe Menge zu Gebote stand.

Kocht man dieselben mit Wasser auf, so entsteht ein deutlicher Theegeruch. Der wässerige Auszug ist bräunlich gefärbt und hat einen adstringirenden Geschmack. Er läfst sich wegen einer klebrigen Substanz schlecht filtriren. Diese scheint zu bedingen, dafs die Excremente ihre längliche Form beibehalten. Der wässerige Auszug zeigt folgende Reactionen : Durch Eisenchlorid entsteht ein blauschwarzer Niederschlag. Durch Eisenvitriol nur eine bläuliche Färbung. Leimlösung wird in weifsen Flocken gefällt. Durch Brechweinsteinlösung kein Niederschlag. Nach Stenhouse enthält die Rinde der Erle einen Gerbstoff, der durch

Brechweinsteinlösung nicht gefällt wird. Auf Zusatz von Kali färbte sich die Lösung sogleich braun.

Es geht aus diesen Reactionen hervor, dafs die Gerbsäure, welche die Thiere in ihrer Nahrung zu sich nehmen, wenigstens bei den Larven, in die Excremente übergeht und darin nachgewiesen werden kann. Ob ein Theil derselben in Gallussäure und Zucker zersetzt wird, lasse ich dahin gestellt sein.

Jene klebrige Substanz liefs sich wenigstens zum gröfsten Theil durch heifsen Alkohol ausziehen. Die Excremente bildeten jetzt eine braune verfilzte Masse. Vorher auf dem Platinblech erhitzt verbrannten sie mit einer leuchtenden, stark rufsenden Flamme. Dabei trat ein wachsartiger Geruch auf.

Die Asche enthielt kohlensauren, schwefelsauren und phosphorsauren Kalk.

---

4. Aschenanalyse von Equisetum hiemale.

Die unorganischen Bestandtheile von Equisetum hiemale sind früher von Struve bestimmt worden (Pogg. Annalen LXXVI, 359 bis 361). Die Analyse ergab :

Kieselerde	97,52
Thonerde	1,70
Kalkerde	0,69
	99,91.

Wie sehr die Aschenbestandtheile quantitativ sich ändern können, je nach den Bestandtheilen des Bodens, zeigt die folgende Analyse dieser Pflanze. Das Gewächs hatte einen sehr kalkreichen Standort gehabt. Zwei Analysen, die von Herrn Brock ausgeführt wurden, gaben nahezu dieselben Resultate :

Kieselerde	83,164
Kohlens. Kalk	13,257
Thonerde	3,191
Kohlens. Magnesia	0,871
	100,483.

5. Analyse der Eischale vom Straufs.

Die Schale ist bekanntlich sehr fest und hart. Sie ist durch ihre ganze Masse mit organischer Substanz erfüllt, wie das gleichmäfsige Schwarzwerden beim Erhitzen zeigt. Sie besteht aus :

Kohlens. Kalk	97,41 pC.
Organ. Substanz	3,28 „
	100,69 pC.

Ueber die künstliche Bildung des Cinnamylwasserstoffs;

von *L. Chiozza.*

(Briefliche Mittheilung. *)

In einem vor einigen Jahren veröffentlichten Aufsatz **) zeigte ich, dafs die Zimmtsäure bei Einwirkung von Kali sich zu Benzoësäure und Essigsäure spaltet, gemäfs folgender Gleichung :

$$C_9H_8O_2 + 2\,(KHO) = C_2H_3KO_2 + C_7H_5KO_2 + H_2.$$

*) Die Formeln in dieser Mittheilung sind nach Gerhardt's Weise geschrieben.

**) Diese Annalen LXXXVI, 264.

Es blieb noch übrig, in umgekehrter Weise die Zimmtsäure oder den Cinnamylwasserstoff aus den in der Benzoësäure und der Essigsäure enthaltenen Atomgruppen darzustellen; ein in dieser Richtung angestellter Versuch ist der Gegenstand der vorliegenden Mittheilung.

Wird eine Mischung von Aldehyd und Benzoylwasserstoff mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und gelinde erwärmt, so färbt sie sich dunkelbraun, unter Verflüchtigung einer grofsen Menge Chlorwasserstoff und eines grofsen Theils des Aldehyds, welcher auf diese Art der Einwirkung entzogen wird. Nach einigen Minuten trübt sich die Mischung durch Ausscheiden von Wassertröpfchen. Wird sie nun der Destillation unterworfen, so geht zuerst unveränderter Benzoylwasserstoff über, und dann eine kleine Menge einer weniger leicht beweglichen Flüssigkeit, welche, durch wiederholte Rectification und Waschungen mit alkalischen Lösungen gereinigt, mir die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Cinnamylwasserstoffs ergab. Doch ist diese Art zu operiren nicht vortheilhaft, und ich glaube, dafs es bei einer Wiederholung des Versuchs zweckmäfsiger sein wird, Schwefelsäure an der Stelle der Salzsäure anzuwenden und die Einwirkung in einem verschlossenen Gefäfse vor sich gehen zu lassen.

Wie dem auch sei, der Geruch der so erhaltenen Substanz ist dem des natürlichen Zimmtöls ganz ähnlich; derselbe tritt besonders deutlich hervor, wenn die Substanz sich zu verharzen anfängt. Frisch bereitet verhält sich diese Substanz gegen Reagenspapier neutral, und ist sie vollkommen klar und fast farblos; aber der Luft ausgesetzt wird sie bald sauer und färbt sie sich. Ich bedaure, dafs ich nicht eine gröfsere Menge dieser Substanz genauer mit dem natürlich vorkommenden Cinnamylwasserstoff vergleichen konnte; die Analyse derselben, ihre Bildungsweise und ihr Geruch lassen mir übrigens hinsichtlich ihrer Natur keinen Zweifel.

Was die theoretische Auffassung der Einwirkung des Aldehyds und des Benzoylwasserstoffs betrifft, so glaube ich, dafs man hier einen der Aetherbildung analogen Vorgang anzunehmen hat, einen ähnlichen, wie der bei Einwirkung eines Alkohols und von Chlorwasserstoff auf die meisten organischen Säuren stattfindende ist. Wahrscheinlich veranlafst die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf eins der beiden Aldehyde die Bildung einer der Verbindungen ClC_2H_3 oder ClC_7H_5, welche ihrerseits auf das andere Aldehyd einwirkend wieder Chlorwasserstoffsäure und Cinnamylwasserstoff sich bilden liefse :

$$ClH + C_7H_6O = ClC_7H_5 + H_2O$$
$$ClC_7H_5 + C_2H_4O = ClH + C_9H_8O$$

oder

$$ClH + C_2H_4O = ClC_2H_3 + H_2O$$
$$ClC_2H_3 + C_7H_6O = ClH + C_9H_8O.$$

Diese Auffassung des Vorgangs führt nothwendig dahin, die Existenz von Chlorverbindungen von Radicalen (R) anzunehmen, deren dem Wasser entsprechende Verbindungen $\left(\begin{matrix}R\\H\end{matrix}O\right)$ die Aldehyde wären, und die für die Constitution der letzteren Verbindungen bisher angenommenen Formeln wären hiernach vielleicht abzuändern. Aber da diese Formeln Nichts Absolutes ausdrücken und ihr Werth nur davon abhängt, ob sie mehr oder weniger chemische Vorgänge zu verdeutlichen geeignet sind, so halte ich es für den Augenblick noch nicht für angemessen zu erörtern, ob die Aldehyde besser auf den Typus Wasser als auf den Typus Wasserstoff zu beziehen seien. Diefs ist übrigens auch, so viel ich weifs, die Ansicht Gerhardt's, welchem ich theilweise die Ideen verdanke, die mich bei der Anstellung des hier beschriebenen Versuchs geleitet haben. Näheres über denselben hoffe ich in Kürze mittheilen zu können.

Analyse zweier Salzquellen des Spessarts;
von Dr. *F. Moldenhauer.*

Südöstlich von Aschaffenburg liegt in einer Entfernung von 1½ Stunden ein Thal, eingeschlossen von Bergen, deren Formation sich an den Schichtungen von Urgebirg, Zechstein und buntem Sandstein erkennen läfst. Am unteren Ende des dort gelegenen Ortes „Soden" kommen zwei, einige hundert Schritte von einander entfernte Salzquellen zu Tage, von denen die eine gefafst, die andere gehaltreichere zur Zeit, wo das Wasser geschöpft und die Arbeiten zur Analyse an der Quelle vorgenommen wurden, nur 6 bis 8 Fufs tief ausgehoben war.

Die gehaltreichere Quelle bezeichne ich mit Nr. I, die gefafste mit Nr. II.

Aus beiden Quellen steigen Gasblasen in die Höhe. Dieselben wurden auf geeignete Weise in Glasröhren geleitet, nach dem Füllen vor dem Löthrohre zugeschmolzen und nebst dem Wasser, gefüllt in wohlverkorkten Krügen, nach München transportirt, woselbst die Analyse im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. v. Liebig ausgeführt ward. Bei der Analyse verfuhr ich nach dem gewöhnlichen Gange.

Das spec. Gewicht ermittelte ich zuerst und verwendete dann gemessene Quantitäten zur Gewichtsbestimmung der Bestandtheile.

Das Kali und Natron, als Chlormetalle isolirt, wurden vermittelst Platinchlorid getrennt. Der Kalk wurde als oxalsaurer gefällt, die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Die kohlensauren Salze erhielt ich nach zweistündigem Kochen des Wassers als Niederschlag, in welchem nur Kalk und Magnesia in wägbarer Menge vorhanden waren.

Das Eisen wurde zur Gewichtsbestimmung für die Quelle Nr. I aus der mit Salpetersalzsäure gekochten Lösung des Salzrückstandes von 1650 CC. Wasser mit Ammoniak gefällt, ausgewaschen und nach der Lösung in ClH zum wiederholten Male gefällt, dann gewogen.

Der Salzrückstand von etwa 20 Pfunden Wassers diente zur Prüfung auf Ammoniak, indem ich denselben mit Kalilauge in einer Retorte kochte, und die Dämpfe in verdünnter Salzsäure auffing; darin konnte nun Ammoniak nachgewiesen werden.

In dem Absatze, welchen eine gröfsere Quantität des klaren Wassers beim Stehen an der Luft bildete, konnte Mangan leicht durch Lösen in Salpetersäure und Kochen mit Mennige an der rothen Farbe der überstehenden Flüssigkeit erkannt werden.

Die Menge der Schwefelsäure berechnete sich aus der erhaltenen Menge schwefelsauren Baryts durch Fällen mit Chlorbaryum, die des Chlors aus der Quantität des erhaltenen Chlorsilbers.

Das Brom bestimmte ich nach der von Dr. Mohr kürzlich veröffentlichten Methode, bei welcher in der Berechnung das verbrauchte Silber und die Summe von Chlor- und Bromsilber die bekannten Gröfsen sind.

Jod konnte mit Leichtigkeit in der von 500 CC. Wasser erhaltenen Mutterlauge erkannt werden, wenn die Beobachtung des Herrn Prof. v. Liebig berücksichtigt wurde, dafs nämlich die Jodreaction in der Mutterlauge von Mineralwassern häufig schon durch Stärkelösung und Salzsäure allein, ohne Mithülfe des Chlors, hervorgerufen wird; ein Umstand, der auf jodsaures oder salpetrigsaures Salz hinweist.

Es mufs hier noch bemerkt werden, dafs die unten angegebene Menge Jod nach einer Methode ermittelt wurde, welche in einem Falle, wo so wenig Jod vorhanden,

nicht für zu gewagt gehalten werden kann. Ich stellte mir eine Mutterlauge von 2000 CC. Wasser dar, brachte sie auf das Volum von 15 CC. und nahm davon 1,5 CC. zur Hervorbringung der Jodreaction vermittelst Salzsäure und Stärkelösung. Andererseits verdünnte ich eine Jodlösung von bekanntem Gehalt so weit, dafs die Färbung mit Stärkelösung der Färbung der Mutterlauge gleich kam, und schlofs so auf den Jodgehalt des Wassers.

Zur Entdeckung der Phosphorsäure verwendete ich 100 Grm. Salzrückstand des eingedampften Wassers. Diesen löste ich in verdünnter Salzsäure, filtrirte, versetzte mit etwas Eisenchlorid und fällte durch Kochen mit essigsaurem Natron. Ammoniak zog aus dem Niederschlage Phosphorsäure aus, was ein Zusatz von Salmiak und schwefelsaurer Magnesia zur Genüge augenscheinlich machte.

Sehr deutlich gab sich die Gegenwart der Borsäure zu erkennen, wenn ich den Salzrückstand mit wenig überschüssiger Schwefelsäure in schwefelsaures Salz verwandelte, abdampfte und mit verdünntem Weingeist behandelte; der abfiltrirte Weingeist verdampft, durch einige Tropfen Kalilösung alkalisch gemacht, dann wieder mit Salzsäure angesäuert, gab nun eine Lösung, welche das Curcumapapier nach dem Trocknen braun färbte. Auch die Weingeistflamme liefs auf Borsäure schliefsen.

Die Kieselsäure erhielt ich beim Abdampfen einer gemessenen Quantität Wasser mit Salzsäure zur Trockne, Auflösen in verdünnter Salzsäure und Filtriren, wobei nach längerem Auswaschen Kieselsäure auf dem Filter rein zurückblieb.

Die Kohlensäure wurde an Baryt gebunden; es wurde an der Quelle ein Stechheber von bekanntem Inhalte gefüllt und das Wasser in eine Mischung von Chlorbaryum und

Ammoniak fliefsen lassen. Aus dem Niederschlag trieb ich in dem bekannten Apparate die Kohlensäure aus; der Gewichtsverlust des Apparats zeigte mir die Menge der Kohlensäure an.

Zur Analyse der Gase wurden diese in graduirte Röhren über Quecksilber gebracht, mit Kalikugeln die Kohlensäure entfernt, dann Phosphor eingeführt, um den vorhandenen Sauerstoff zu bestimmen; er konnte jedoch nur spurenweise in dem Gase entdeckt werden; der Rest des Gases, weder fähig eine Verbrennung zu unterhalten, noch selbst zu verbrennen, mufste für Stickstoff angesehen werden. Der Geruch verrieth indessen Spuren von Kohlenwasserstoff.

Die Zusammenstellung enthält das Mittel aus wenigstens zwei gutstimmenden Resultaten, berechnet auf 100 Theile des Wassers.

Quelle Nr. I; spec. Gewicht = 1,01684.
Temperatur der Quelle = 10° C.
Gesammtmenge der festen Bestandtheile = 2,1822.

Chlorkalium	0,0495	enthält Chlor =	0,0235
Chlornatrium	1,4572	» » »	0,8842
Chlorcalcium	0,5140	» » »	0,3288
Chlormagnesium	0,0646	» » »	0,0483
Brommagnesium	0,0067		1,2848
Jodmagnesium	0,0000075	direct gefunden	1,2916 Chlor.
Schwefels. Kalk	0,0712	Phosphorsäure	sind spurenweise vorhanden.
Kohlens. Kalk	0,0117	Borsäure	
» Magnesia . . .	0,0005	Ammoniak	
» Eisenoxydul . .	0,0004	Mangan	
Kieselsäure	0,0005	Organ. Materie	
	2,1764.		

Gesammtmenge der gelösten Kohlensäure = 0,0166 pC.

Das in der Quelle aufsteigende Gas enthält:

6,89	Volumprocente Kohlensäure
93,11	» Stickgas
100,00.	

Quelle II; spec. Gewicht = 1,0052.
Temperatur der Quelle = 12,5° C.
Gesammtmenge der festen Bestandtheile = 0,7240.

Chlorkalium	0,0164	enthält Chlor =	0,2710
Chlornatrium	0,4465	» » »	0,0077
Chlorcalcium	0,2125	» » »	0,1359
Chlormagnesium	0,0125	» » »	0,0093
Brommagnesium	0,0017		0,4239,
Schwefels. Kalk	0,0241	direct gefunden	0,4129 Chlor.
Kohlens. Kalk	0,0157	Jod	sind spurenweise vorhanden.
» Magnesia . . .	0,0003	Eisen	
Kieselsäure	0,0032	Mangan	
	0,7329.	Organ. Materie	

Gesammtmenge der im Wasser gebundenen Kohlensäure = 0,0161 pC.

Das in der Quelle aufsteigende Gas enthält:

4,71	Volumprocente	Kohlensäure
95,33	»	Stickgas
100,00.		

Analyse des Wassers vom todten Meere, geschöpft im Juni 1854;

von *Demselben.*

Die wohlverkorkte und verpichte Flasche, welche das Wasser enthielt, wurde im November 1854 geöffnet.

Das Wasser roch stark nach Schwefelwasserstoff; nachdem derselbe durch Kochen entfernt worden war, trat ein Geruch nach Asphalt deutlich hervor.

Mit oxalsaurem Ammoniak wurde der Kalk gefällt, die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen. Die Alkalien wurden durch Platinchlorid getrennt.

Die Schwefelsäure berechnete sich aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryte und das Chlor aus dem erhaltenen Chlorsilber.

Das Brom wurde nach der von Dr. Mohr angegebenen Methode bestimmt.

Um die Gesammtmenge der festen Bestandtheile des Wassers zu ermitteln, dampfte ich mit einer gewogenen Menge von kohlensaurem Natron zur Trockne ab und erhitzte während mehreren Stunden auf 200 bis 300 Grade.

Spec. Gewicht = 1,1160.

Gesammtmenge der festen Bestandtheile = 13,6111 pC.

Chlorkalium	2,3910	enthält Chlor	1,1613
Chlornatrium	2,9575	„ „	1,7948
Chlormagnesium . . .	6,8121	„ „	5,1618
Chlorcalcium	1,4719	„ „	0,9415
Brommagnesium . . .	0,1838		9,0594,
Schwefels. Kali . . .	0,0627	direct gefunden	8,8718 Chlor.
	13,8790.		

Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf je hundert Theile des Wassers.

Notiz über einen neuen Körper im Harn des Hundes;

von *C. Eckhard.*

Wenn man den Harn von nur mit *Fleisch* gefütterten Hunden in der Weise mit Salzsäure versetzt, dafs auf je 100 Cubikcentimeter Harn etwa 3 bis 4 CC. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,11 kommen, so wird jener in kurzer Zeit trübe und nach 12 bis 24 Stunden hat sich ein Niederschlag gebildet, welchen man dem äufseren Ansehen nach für Schleim halten könnte, der sich aber unter dem Mikroscop als ein krystallinischer Körper erweist, indem er sich als aus zahlreichen Kugeln bestehend darstellt, die aus äufserst feinen Nadeln zusammengesetzt sind und die gröfste Aehnlichkeit

mit den sphärischen Massen des Leucins haben *). Leider ist dieser Körper ohne einen gewissen Aufwand von Geld und Zeit nicht in grofser Menge zu erhalten, und ich bin defshalb bis jetzt noch nicht über seine chemische Natur zum Abschlufs gekommen. Einstweilen erlaube ich mir, Folgendes darüber mitzutheilen. — Rein dargestellt bildet er eine äufserst leichte, weifse, etwas fettig anzufühlende Masse, welche unter dem Mikroscop untersucht aus schönen, mehr oder weniger langen Nadeln besteht, an denen sich aber keinerlei Winkelverhältnisse erkennen und bestimmen lassen. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt er anfangs zu einem gelblich-braunen Liquidum und verbrennt dann unter Entwickelung leicht brennbarer Gase, ohne Asche zu hinterlassen. Er ist in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure, wenn auch nicht besonders leicht, löslich, daher er auch beim Zusatz einer gröfseren Menge Salzsäure aus dem Harn gar nicht, oder nur in sehr geringer Menge erhalten wird. Er löst sich ferner mit grofser Leichtigkeit in den kaustischen Alkalien und Kalkwasser, deren alkalische Reaction bei einer hinreichenden Menge verschwindet. Dagegen ist er schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Er ist schwefelfrei, enthält nur eine sehr kleine Menge Stickstoff, aber viel Kohlenstoff, und erinnert in dieser Beziehung an die Stoffe des Leberparenchyms und der Galle; aber er giebt weder die bekannte Reaction der Gallensäuren, noch die Piria'sche Probe auf Tyrosin, noch zeigt er die leichte Löslichkeit des Leucins in Wasser. Seine Lösungen in diesem geben starke Trübungen, resp. Niederschläge mit salpetersaurem Silberoxyd und salpe-

*) Die Abbildungen im Traité de chimie anatomique et physiologique par Robin et Verdeil, Pl. XLII, Fig. 1, geben eine deutliche Anschauung davon.

tersaurem Quecksilberoxydul, wovon der erstere in der Hitze löslich. Mit Kali gekocht, zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und verdünnter Schwefelsäure versetzt entwickelt er einen Geruch nach Baldriansäure. — Bei seiner Reindarstellung ist besonders Rücksicht auf seine Trennung von Harnsäure zu nehmen, welche bei Fleischfütterung *stets* im Harn des Hundes vorkommt, wovon ich mich öfters durch das Mikroscop sowohl als auch durch die Murexidprobe überzeugt habe. Diefs geschieht entweder durch Behandeln des aus dem Harn erhaltenen Niederschlags mit Salzsäure, oder durch Auflösung desselben in concentrirter Natronlauge, durch welche man dann mit Hülfe eines Stroms von Kohlensäure die Harnsäure in Form des schwerlöslichen doppeltharnsauren Natrons abscheidet. Welches der zweckmäfsigste Weg von beiden ist, darüber habe ich noch keine Erfahrungen. Hiernach scheint mir unser Körper noch die gröfste Aehnlichkeit mit der von v. Liebig entdeckten Kynurensäure *) zu besitzen. — Bisher habe ich ihn nur im Hundeharn nach Fleischfütterung, aber *constant* gefunden, nicht nach solcher mit Leim. Ebenso gelang es mir bis jetzt nicht, denselben im menschlichen Harn nach reichlicher Fleischkost zu finden. Ich werde später die Elementaranalyse desselben und was ich über seine Bildungsweise im Thierkörper erfahren kann, mittheilen.

---

*) Diese Annalen LXXXVI, 125.

Vermischte chemische Mittheilungen;
von *H. Limpricht.*

1. Thioformylsäure.

Unter den bis jetzt genauer untersuchten organischen Verbindungen sind nur wenige, die sich vom Typus Schwefelwasserstoff ableiten. So viel mir bekannt ist, kann man zu diesen nur die Sulfhydrate und Sulfüre der Alkoholradicale ($C_4H_6S_2$ und $C_8H_{10}S_2$), ferner den Schwefelkohlenstoff und die Rhodanwasserstoffsäure (Schwefelcyansäure), und endlich die kürzlich von Kekulé entdeckte Thiacetsäure zählen. Eine der letzten wahrscheinlich homologe Verbindung ist schon lange vom Hrn. Obermedicinalrath Wöhler beobachtet worden *), und auf dessen Veranlassung unternahm ich mit Hrn. Ritter eine Untersuchung derselben.

Wird zur Darstellung der Ameisensäure über ameisensaures Bleioxyd bei einer 100° übersteigenden Temperatur getrocknetes Schwefelwasserstoffgas geleitet, so besitzt die Ameisensäure einen unangenehmen, knoblauchartigen Geruch, und nicht selten scheiden sich kleine nadelförmige Krystalle aus derselben ab. Man erhält diese in gröfster Menge, wenn man die Zersetzung des Salzes in einer tubulirten Retorte vornimmt und sie während der Operation durch unterlegte Kohlen auf 200 bis 300° erhitzt. Die Ameisensäure erstarrt zuweilen in der Vorlage nach einiger Zeit durch Ausscheidung der Nadeln, und die davon filtrirte Flüssigkeit hinterläfst nach der Destillation eine fast eben so grofse Menge dieses Products. Sollte es nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure noch nicht vollkommen farblos sein, so kann es aus heifsem Alkohol umkrystallisirt

*) Diese Annalen XCI, 125.

werden; es ist hierzu aber sehr viel Alkohol erforderlich. — Die Ausbeute aus einem Pfunde des ameisensauren Bleioxyds beträgt nur einige Grammen.

Wir glauben, diesem Körper den Namen *Thioformylsäure* und die Formel $C_2H_2O_2S_2$ geben zu können, obgleich zu Gunsten derselben nur die Schwefelbestimmung angeführt werden kann. Es lieferten nach der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure in einem Retörtchen:

I. 0,095 Grm. Substanz 0,353 schwefelsauren Baryt.
II. 0,0365 „ „ 0,139 „ „

	berechnet		I.	II.
C_2	12	19,3	—	—
H_2	2	3,2	—	—
O_2	16	25,9	—	—
S_2	32	51,6	51,2	52,5
$C_2H_2O_2S_2$	62	100,0.		

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen lieferten trotz Anwendung von Bleisuperoxyd keine übereinstimmenden Resultate *).

---

*) Die Verbrennung I wurde mit Kupferoxyd ausgeführt; zwischen dem Chlorcalciumrohr und Kaliapparat war ein mit Bleisuperoxyd gefülltes Rohr angebracht. Die Analyse II geschah mit chromsaurem Bleioxyd ohne Bleisuperoxydrohr. Zur Analyse III wurde chromsaures Bleioxyd und ein Bleisuperoxydrohr angewandt. Bei den beiden letzten Analysen befand sich nur im hinteren Theil des Verbrennungsrohrs chromsaures Bleioxyd, im vorderen granulirtes Kupferoxyd.

I. 0,1186 Grm. Substanz lieferten 0,1135 Grm. Kohlensäure und 0,0579 Grm. Wasser.

II. 0,2376 Grm. Substanz lieferten 0,2245 Grm. Kohlensäure und 0,1015 Grm. Wasser.

III. 0,183 Grm. Substanz lieferten 0,1626 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser.

			gefunden		
	berechnet		I.	II.	III.
C_2	12	19,3	26,1	25,7	23,1
H_2	2	3,2	5,6	4,7	6,3
O_2	16	25,9	—	—	—
S_2	32	51,6	—	—	—
	62	100,0.			

Die Bildung aus der Ameisensäure würde für diese Zusammensetzung durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$\underset{\text{Ameisensäure.}}{C_2H_2O_4} + 2\ HS = \underset{\text{Thioformylsäure.}}{C_2H_2O_2S_2} + 2\ HO$$

Die Thioformylsäure krystallisirt aus Ameisensäure oder kochendem Weingeist in feinen Nadeln, schmilzt bei etwa 120° und sublimirt schon in niedrigerer Temperatur in kleinen durchsichtigen Krystallen; sie riecht schwach knoblauchartig, ist in Wasser nicht, in Weingeist und Aether in der Siedehitze ziemlich, in der Kälte kaum löslich; mit den Weingeistdämpfen verflüchtigt sich ein Theil.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Thioformylsäure in gelinder Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel; concentrirte Salzsäure ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung; Salpetersäure zerstört sie leicht beim Erwärmen und oxydirt den Schwefel zu Schwefelsäure; in concentrirter Essigsäure löst sich beim Kochen eine geringe Menge, die sich beim Erkalten wieder abscheidet.

Wird die Thioformylsäure mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd erwärmt, so nimmt dieses eine hellere Farbe an; behandelt man sie mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, so wird Chromoxyd gebildet.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht eine röthlichgelbe Masse, die mit verdünnter Schwefelsäure übergossen Schwefelwasserstoff und den Geruch nach Knoblauch entwickelt;

Die Verbrennungsmethode ist zu häufig von den Chemikern mit gutem Erfolge benutzt, als dafs man ihr das Mifslingen dieser Analysen zuschreiben könnte; wir fanden indefs die Fehlerquelle bei unsern Versuchen nicht auf und es fehlte uns an Substanz zur Wiederholung derselben.

Kalilauge löst selbst beim Kochen nur wenig und die Lösung entwickelt mit Säuren Spuren von Schwefelwasserstoff.

In Schwefelammonium ist sie in der Kälte und Siedehitze unlöslich.

Die weingeistige Lösung der Thioformylsäure reagirt nicht auf Lackmus; sie wird durch Eisenchlorid nicht verändert, giebt mit Bleizucker einen gelblichen Niederschlag, der beim Erwärmen mit der Flüssigkeit schwarz wird, mit salpetersaurem Silberoxyd einen amorphen, anfangs weifsen, bald sich schwärzenden Niederschlag, der sich in heifsem Weingeist theilweise unter Abscheidung von metallischem Silber oder Schwefelsilber löst. Wegen der leichten Zersetzbarkeit liefs sich die Silberverbindung nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten.

Ohne Zweifel verdient die Thioformylsäure eine ausführlichere Untersuchung, als wir mit ihr vornehmen konnten; zur Darstellung einer einigermafsen ausreichenden Menge ist aber sehr viel Zeit erforderlich.

---

2. Anisoïnsäure.

Es ist allgemein angenommen, dafs bei Einwirkung der Salpetersäure auf Anisöl sich zuerst Anisaldehyd oder anisylige Säure und Oxalsäure bilden, und für die Zersetzung hat man folgende Formel aufgestellt :

$$\underset{\text{Anisoïn.}}{C_{20}H_{12}O_2} + 12\ O = \underset{\text{Anisaldehyd.}}{C_{16}H_8O_4} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_4H_2O_8} + 2\ HO$$

Die folgenden Versuche machen es wahrscheinlich, dafs zuerst ein anderes Product entsteht, welches noch 20 Aeq. Kohlenstoff enthält, und dieses erst bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure Anisaldehyd und Oxalsäure liefert. Schon vor mehreren Jahren bemerkte ich zu verschiedenen Malen die Entstehung einer eigenthümlichen Verbindung,

wenn Sternanisöl mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht nur so lange erhitzt wurde, dafs es in der Säure zu Boden sank; schüttelte man darauf mit einer erwärmten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, so schied sich beim Erkalten der wässerigen Lösung nicht schwefligsaures Anisaldehyd-Natrium, sondern ein Natronsalz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NaO_{12}$ aus.

Die Untersuchung dieser Verbindung habe ich erst jetzt gemeinschaftlich mit Hrn. Ritter ausführen können.

Für die Säure, deren Natronsalz man auf angeführte Weise erhält, schlage ich den Namen *Anisoïnsäure* vor; ihre Zusammensetzung, aus den Analysen der Salze abgeleitet, ist $C_{20}H_{18}O_{12}$ und ihre Entstehung aus dem Anisoïn zeigt folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Anisoïn.}}{C_{20}H_{12}O_{2}} + 6\ HO + 4\ O = \underset{\text{Anisoïnsäure.}}{C_{20}H_{18}O_{12}}$$

Obgleich nur aus Sternanisöl diese Säure dargestellt war, so ist doch nicht zu bezweifeln, dafs auch die übrigen anisoïnhaltigen Oele (Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl) sie bei gleicher Behandlung liefern werden.

Die Anisoïnsäure, aus dem Silbersalz oder Barytsalz mit Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden, krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in kleinen Blättchen; läfst man eine concentrirte Lösung lange an der Luft stehen, so scheiden sich kleine, ziemlich dicke Tafeln aus. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether sehr leicht löslich und defshalb nur schwierig in guten Krystallen zu erhalten; sie reagirt stark sauer und ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 120°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bräunt sie sich, stöfst nach Anisaldehyd und brenzlich riechende Dämpfe aus und verbrennt zuletzt mit hellleuchtender Flamme; auch bei vorsichtigem Erhitzen kann sie nicht unzersetzt sublimirt werden.

Als einmal aus Versehen eine mit Salzsäure versetzte Lösung des Silbersalzes mit dem gefällten Chlorsilber in einem Schälchen auf dem Feuer zur Trockne gekommen war, hatte sich auf dem Chlorsilber ein aus weifsen Nadeln bestehendes Sublimat abgesetzt; dem Ansehen nach bestand es aus Anissäure, und diese Vermuthung fand durch die Analyse der zwar nur geringen Menge des Silbersalzes ihre Bestätigung.

0,0698 Grm. des Silbersalzes lieferten 0,0295 Grm. Silber.

	berechnet	gefunden
Anissaures Silberoxyd	41,7 pC. Silber	42,2.

Ein Versuch, aus der mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure angefeuchteten freien Anisoïnsäure durch Erhitzen Anissäure zu erhalten, mifslang, es traten nur die brenzlichen Zersetzungsproducte auf, welche die Anisoïnsäure beim Erhitzen für sich liefert.

Wir konnten, da uns nur einige Grammen Material zu Gebote standen, die Säure nicht hinlänglich rein zur Analyse erhalten.

Anisoïnsaures Natron $C_{20}H_{17}NaO_{12}$ (bei 100° getrocknet). — Die Darstellung ist oben angegeben. Das Salz wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser vollkommen weifs erhalten und schiefst in undeutlichen, zu Warzen vereinigten Krystallen an; in Wasser ist es leicht löslich.

0,0589 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,0163 Grm. schwefelsaures Natron.

	berechnet	gefunden
Anisoïnsaures Natron	8,9 pC. Natrium	8,9.

Anisoïnsaurer Baryt $C_{20}H_{17}BaO_{12}$ (bei 100° getrocknet). — Die Lösung des Natronsalzes wurde mit der zur Zersetzung genau hinreichenden Menge Schwefelsäure vermischt, im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, und diese Lösung, nachdem sie

mit Wasser versetzt war, mit kohlensaurem Baryt bis zur Neutralisation digerirt; die filtrirte Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten leicht lösliche, dem Natronsalz gleichende Warzen.

Von dem bei 100° getrockneten Salz lieferten :

I. 0,4945 Grm. 0,187 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,4525 „ 0,172 „ „ „

III. 0,1156 „ 0,0449 „ „ „

IV. 0,2015 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,293 Grm. Kohlensäure und 0,0968 Grm. Wasser.

V. 0,155 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,223 Grm. Kohlensäure und 0,0773 Grm. Wasser.

	berechnet		I.	II.	III.	IV.	V.
C_{20}	120	39,8	—	—	—	39,65	39,23
H_{17}	17	5,6	—	—	—	5,33	5,54
Ba	68	22,5	22,16	22,27	22,75	—	—
O_{12}	96	32,1	—	—	—	—	—
$C_{20}H_{17}BaO_{12}$	301	100,0.					

Anisoïnsaures Silberoxyd $C_{20}H_{17}AgO_{12}$. — Wir stellten es sowohl durch Zerlegung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silberoxyd, als auch durch Digestion der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd dar. Es ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt ebenfalls in warzigen Krystallen und nimmt leicht, so lange es feucht ist, eine schwärzliche Farbe an. Diese leichte Zersetzbarkeit ist Schuld, dafs die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes Zahlen gab, die von den berechneten ziemlich abweichen.

I. 0,1455 Grm. lieferten 0,0623 Grm. Chlorsilber.

II. 0,171 „ „ 0,214 Grm. Kohlensäure u. 0,0629 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{20}	120	35,2	34,1
H_{17}	17	4,9	4,0
Ag	108	31,6	32,2
O_{12}	96	28,4	—
$C_{20}H_{17}AgO_{12}$	341	100,0.	

Zu weiteren Versuchen reichte unser Material nicht hin.

3. Darstellung der Aldehyde aus den Säuren $C_nH_nO_4$.

Man weifs schon lange, dafs beim Erhitzen vieler Salze der Säuren $C_nH_nO_4$ gleichzeitig mit dem Aceton eine den Aldehyden isomerische und in vielen Eigenschaften ähnliche Verbindung auftritt (Propylal, Butyral und Valeral); aber Aldehyde, wie sie z. B. aus den Alkoholen durch Oxydation gewonnen werden, hat man bis jetzt noch nicht aus den Säuren dargestellt.

Aus den heute gültigen Ansichten über die Constitution der Säuren $C_nH_nO_4$, der Acetone und Aldehyde, so wie aus der Zersetzung, welche bei Bildung der Acetone stattfindet, kann man folgern, dafs durch einen analogen Procefs die Aldehyde entstehen müssen.

Zur Bildung der Acetone sind immer 2 Aeq. des Salzes erforderlich :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\ Ca\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigs. Kalk.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\ Ca\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigs. Kalk.}} = C_2Ca_2O_6 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}}_{\text{Aceton.}}$$

Von dem einen Aequivalent des essigsauren Kalks bleibt nur das Radical, Acetyl oder Formyl-Methyl, von dem zweiten nur das Methyl, welche sich zu dem Aceton vereinigen, während die übrigen Elemente kohlensauren Kalk bilden.

Erhitzt man ein Gemisch der Salze zweier verschiedener Säuren, z. B. valeriansauren Kalk mit essigsaurem Kalk, so tritt dieselbe Metamorphose ein; es entsteht 1 Aeq. des kohlensauren Kalks und ein Aceton, der aus dem Radical der einen Säure und dem im Radical der andern Säure befindlichen Alkoholradical zusammengesetzt ist :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\ Ca\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essig. Kalk.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_8H_9)O_2\\ Ca\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Valerians. Kalk.}} = C_2Ca_2O_6 + \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\ C_8H_9\end{matrix}\right\} \text{oder} \begin{matrix}C_2(C_8H_9)O_2\\ C_2H_3\end{matrix}$$

Mischt man nun ameisensauren Kalk mit den Kalksalzen anderer Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ und unterwirft das Gemenge

der Destillation, so entsteht ein Aceton, welcher an der Stelle des Alkoholradicals ein Aequivalent Wasserstoff enthält, d. h. ein Aldehyd :

$$\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2(H)O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 = C_2Ca_2O_6 + \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}$$

Essigs. Kalk. Ameisens. Kalk. Acetylaldehyd.

Herr Ritter hat mehrere Aldehyde nach dieser Methode dargestellt und ich lasse hier die Resultate seiner Untersuchung folgen.

Acetylaldehyd $C_4H_4O_2$. — Trockener ameisensaurer Kalk und essigsaurer Kalk, in äquivalenten Mengen gemischt, wurden in einer Retorte über freiem Feuer erhitzt; das Destillat wurde in kalt gehaltenem Aether aufgefangen und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, worauf sich Krystalle von Aldehyd-Ammoniak in reichlicher Menge ausschieden. — Es traten bei der Bereitung des Acetylaldehyds, namentlich wenn die Operation mit gröſseren Mengen ausgeführt wurde, brenzliche Producte auf, deren Entstehung theils der unvollkommenen Mischung, theils der zu starken Erhitzung zuzuschreiben sind.

Propylaldehyd $C_6H_6O_2$. — Aus Cyanäthyl dargestellter propionsaurer Baryt wurde mit ameisensaurem Kalk gemengt und destillirt. Es konnten nur geringe Mengen zum Versuch angewandt werden und das wenige Grammen betragende Destillat muſste deſshalb nach zweimaliger Rectification, bei welcher jedesmal das zuerst Uebergehende gesammelt wurde, der Analyse unterworfen werden. Die Abscheidung des Propylaldehyds mit saurem schwefligsaurem Alkali konnte hier nicht versucht werden, da eine Verunreinigung mit Propionon wahrscheinlich war. Der Siedepunkt des zur Analyse benutzten Propylaldehyds lag zwischen 48 und 55° (das aus dem butteressigsauren Kalk erhaltene Propylal siedet bei 66°).

I. 0,1403 Grm. Substanz lieferten 0,2985 Grm. Kohlensäure und 0,1295 Grm. Wasser.

II. 0,1739 Grm. Substanz lieferten 0,3702 Grm. Kohlensäure und 0,1595 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_6	36	62,0	58,02	58,05
H_6	6	10,3	10,33	10,29
O_2	16	27,7	—	—
	58	100,0.		

So wenig der gefundene Kohlenstoff mit der Rechnung stimmt, so scheint die Analyse doch zu beweisen, dafs nach obiger Methode Propylaldehyd erhalten werden kann (die bei der Analyse gefundenen Zahlen ergeben das Verhältnifs der Elemente C : H : O = 6 : 6,2 : 2,5).

Valeraldehyd $C_{10}H_{10}O_2$. — Ameisensaurer Kalk und valeriansaurer Kalk wurden destillirt. Aus dem bei etwa 100° siedenden Theil des Destillats wurde schwefligsaures Valeraldehyd-Natrium dargestellt und analysirt.

2,543 Grm. Substanz lieferten nach der Zerstörung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali 2,936 Grm. schwefelsauren Baryt, woraus sich für das Salz 31,71 pC. schweflige Säure berechnen; die Formel $C_{10}H_9NaS_2O_6 + 3$ aq. verlangt 32,13 pC. schweflige Säure.

Oenanthol $C_{14}H_{14}O_2$. — Bei der Destillation des önanthylsauren Kalks mit ameisensaurem Kalk wurde ein Oel erhalten, das mit saurem schwefligsaurem Natron sich zu einer in Blättchen krystallisirenden Verbindung vereinigte; diese hatte das Ansehen des schwefligsauren Oenanthyl-Natriums und das mit Säuren daraus abgeschiedene Oel besafs den Geruch des Oenanthols.

Caprylaldehyd $C_{16}H_{16}O_2$. — Das aus caprylsaurem Kalk und ameisensaurem Kalk erhaltene Destillat besafs den

Geruch des Caprylaldehyds und vereinigte sich mit saurem schwefligsaurem Natron zu einer krystallinischen Verbindung.

Myristinsaurer und palmitinsaurer Kalk lieferten bei Destillation mit ameisensaurem Kalk sehr widerlich riechende Producte, die zum gröfsten Theil ölig waren und nur geringe Mengen fester Substanz absetzten. Letztere bestand nach dem Abpressen und mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist aus vollkommen weifsen, geruchlosen kleinen Krystallschuppen, gab aber bei der Verbrennung bei weitem mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als dem Myristinaldehyd und Palmitinaldehyd entspricht. Es ist wahrscheinlich, dafs bei der hohen Temperatur, welche zur Zersetzung der Salzgemenge nothwendig ist, diese Aldehyde nicht bestehen können.

Die Darstellung der Aldehyde nach dieser Methode wird vielleicht nur selten vortheilhaft sein, denn es treten gleichzeitig brenzliche Producte in ziemlich bedeutender Menge auf, und diese erlaubten auch nicht, das Oenanthol und den Caprylaldehyd zur Analyse genügend zu reinigen, oder es hätte der Versuch in weit gröfserem Mafsstabe angestellt werden müssen. Vielleicht vermeidet man diese Verunreinigung durch Erhitzen des Salzgemisches in einem Oelbade, indem man die zur Zersetzung nöthige Temperatur möglichst wenig überschreitet.

Ueber das Ozon;
nach *Th. Andrews* *).

Andrews hat Untersuchungen über das Ozon ausgeführt, namentlich mit Rücksicht darauf, ob, wie aus neueren Unter-

*) Chem. Gaz. 1855, 339.

suchungen*) hervorzugehen schien, unter dem Namen Ozon zwei wesentlich verschiedene Substanzen zusammengeworfen worden seien, deren eine (in dem electrolytisch entwickelten Sauerstoff enthalten) HO_3, die andere (durch Einwirkung electrischer Funken auf Sauerstoff sich bildend) eine allotropische Modification des Sauerstoffs sei. Es war vorzugsweise die Aufgabe der Untersuchung, festzustellen, ob in dem bei der Electrolyse von Wasser erhaltenen Ozon Wasserstoff enthalten sei. Andrews liefs den electrolytisch dargestellten Sauerstoff durch einen vorher gewogenen Apparat streichen, welcher einerseits eine saure Lösung von Jodkalium**), andererseits Schwefelsäure enthielt; in dem einen Theil des Apparats wurde das dem Sauerstoff beigemischte Ozon, in dem andern Theil das verdunstete Wasser zurückgehalten. Die Gewichtszunahme des ganzen Apparats ergab das Gewicht des Ozons; aus der Menge des in Freiheit gesetzten Jods liefs sich die derselben äquivalente Menge Sauerstoff berechnen, welche in dem Ozon enthalten war. Die Resultate von fünf Versuchen waren :

Volum des electrolytisch dargestellten Sauerstoffs	Gewichtszunahme des Apparats	Dem freigemachten Jod entsprechender Sauerstoff
10,20 Liter	0,0379 Grm.	0,0386 Grm.
2,72 „	0,0107 „	0,0100 „
2,86 „	0,0154 „	0,0138 „
6,45 „	0,0288 „	0,0281 „
6,80 „	0,0251 „	0,0273 „
Zusammen	0,1179 „	0,1178 „

*) Diese Annalen LXXXVIII, 221.

**) Nach Andrews ist dem electrolytisch entwickelten Sauerstoff, wenn nicht grofse Vorsicht angewendet wurde, immer eine kleine aber bemerkbare Menge Kohlensäure beigemischt, welche theilweise durch das bei der Zersetzung einer neutralen Jodkaliumlösung durch Ozon frei werdende Kali absorbirt werden kann. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, versetzte er die Jodkaliumlösung mit etwas Salzsäure.

Hiernach ist das Gewicht des wirksamen Sauerstoffs im Ozon gleich dem des Ozons selbst, und letzteres nur eine Modification des Sauerstoffs.

In einer anderen Versuchsreihe fand Andrews, dafs electrolytisch dargestelltes Ozon bei der Umwandlung durch Hitze kein Wasser giebt. Grofse Quantitäten electrolytisch entwickelten Sauerstoffs, welche 38 bis 27 Milligramm Ozon enthielten, wurden mittelst Hitze in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt, aber kein Wasser liefs sich in einem, vorher gewogenen, Apparat nachweisen, in welchem dann das Gas über Schwefelsäure und zuletzt noch über wasserfreie Phosphorsäure geleitet wurde.

Das electrolytisch dargestellte und das durch Einwirkung electrischer Funken auf reinen trockenen Sauerstoff dargestellte Ozon fand Andrews in jeder Beziehung identisch. Ozon, auf welche Art es auch dargestellt ist, wird bei etwa 237° C. in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt, ebenso bei dem Ueberleiten über Manganhyperoxyd, und zwar wird in beiden Fällen kein Wasser gebildet; es wird nicht durch Wasser absorbirt, aber bei dem Schütteln mit einer grofsen Menge Wasser (oder auch Kalk- oder Barytwasser, wenn eine hinlängliche Menge desselben angewendet wird) zu gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt; es wirkt bleichend, ohne zuvor sauer zu reagiren; es wirkt stets in derselben Weise oxydirend, u. s. w.

Andrews schliefst, dafs Ozon, wie auch dargestellt, immer eine und dieselbe Substanz, und zwar eine besondere Modification des Sauerstoffs ist.

Ueber die specifischen Volume stickstoffhaltiger Verbindungen.

Ich habe früher nachgewiesen, dafs die spec. Volume vieler flüssiger Verbindungen (immer für die Siedepunkte derselben) sich in grofser Uebereinstimmung mit den Beobachtungen berechnen, wenn man das spec. Volum von C = 5,5, das von H = 5,5, das von O, wenn innerhalb eines Radicals, = 6,1, das von O, wenn aufserhalb eines Radicals, = 3,9, das von S, wenn aufserhalb eines Radicals, = 11,3 setzt; noch für mehrere andere Elemente suchte ich die spec. Volume zu bestimmen, mit welchen sie in flüssigen Verbindungen bei den Siedepunkten derselben enthalten sind.

Läfst man zu diesen Annahmen noch die hinzutreten, das spec. Volum von N sei in den flüchtigen Basen = 2,3, das von C_2N in den Cyanverbindungen = 28, das von NO_4 in den Nitroverbindungen = 33*), so berechnen sich für diese verschiedenen Stickstoffverbindungen die spec. Volume in grofser Uebereinstimmung mit den aus den Beobachtungen abgeleiteten Werthen.

Innerhalb einer jeden dieser Gruppen von Verbindungen finden die Regelmäfsigkeiten bezüglich der spec. Volume statt, für welche ich früher schon zahlreiche Beweise zusammenstellte, z. B. dafs der Zusammensetzungsdifferenz $x\,C_2H_2$ eine Differenz der spec. Volume um x . 22 entspricht, dafs isomere Verbindungen gleiches spec. Volum haben, dafs sich äquivalente Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Aenderung des spec. Volums ersetzen können. Dasselbe

---

*) Das für C_2N angenommene spec. Volum kommt auch dem freien flüssigen Cyan für den Siedepunkt desselben zu, das für NO_4 angenommene auch der freien flüssigen Untersalpetersäure für den Siedepunkt derselben.

spec. Volum haben z. B. unter den Basen das Butylamin $C_8H_{11}N$ und das Anilin $C_{12}H_7N$, das Caprylamin $C_{16}H_{19}N$ und das Diäthylanilin $C_{20}H_{15}N$, oder unter den Cyanverbindungen das Cyanbutyl $C_{10}H_9N$ und das Cyanphenyl $C_{14}H_5N$, u. s. w.

Aber bei denselben Beziehungen zwischen den Formeln (dafs die eine Verbindung im Vergleich zu der anderen ebensoviel Kohlenstoffäquivalente mehr enthält, als Wasserstoffäquivalente weniger) finden diese Regelmäfsigkeiten nicht statt, wenn die verglichenen Verbindungen in verschiedene Gruppen gehören. Ganz verschiedene spec. Volume haben z. B. Aethylamin C_4H_7N und Cyanäthyl C_6H_5N, Cyanbutyl $C_{10}H_9N$ und Anilin $C_{12}H_7N$, Anilin $C_{12}H_7N$ und Cyanphenyl $C_{14}H_5N$.

Die erwähnten Regelmäfsigkeiten in den spec. Volumen flüssiger Verbindungen finden nur statt innerhalb gewisser Gruppen von Verbindungen; diese Gruppen stimmen mit den von Gerhardt aufgestellten Typen überein. Wenn man für die verschiedenen Typen wirkliche Verschiedenheit der inneren Constitution anerkennt, und nicht in der Aufstellung der Typen nur ein Mittel sieht, die Formeln der verschiedenen Verbindungen so zu schreiben, dafs gewisse Beziehungen zwischen den Verbindungen sich übersichtlicher darlegen lassen — so giebt das spec. Volum ein ganz objectives Merkmal ab, zu welchem Typus eine Verbindung zu rechnen sei. Nach dieser ersteren Betrachtungsweise ist es natürlich unzulässig, zum Zweck einzelner Vergleichungen eine Verbindung auf Einen, und zum Zweck anderer Vergleichungen dieselbe Verbindung auf einen anderen Typus zu beziehen.

Nach den spec. Volumen sind z. B. die Aldehyde und die Acetone auf Wasserstoff $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$, und nicht auf Wasser $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2$, als Typus zu beziehen. Das spec. Volum des Acetons $C_6H_6O_2$

$\left(= \frac{C_4H_3O_2}{C_2H_3}\right)$, mit welchem das des isomeren Propionsäurealdehyds $\left(= \frac{C_6H_5O_2}{H}\right)$ übereinstimmt, müfste (für den Siedepunkt) nicht = 78,2 sein (zu welcher Zahl die Beobachtungen führen), sondern = 73,8, wenn diese Verbindungen auf den Typus Wasser zu beziehen wären. Dieses letztere spec. Volum ist aber für die dem Typus Wasser zugehörige isomere Alkoholart $C_6H_6O_2 = \frac{C_6H_5}{H}O_2$ (den Allyl-, Acryl- oder Propylenyl-Alkohol) allerdings zu erwarten.

Nach dem, was über die s. g. salpetrigsauren Aetherarten für die Bestimmung ihrer spec. Volume vorliegt, sind sie auf den Typus Wasserstoff, und nicht auf den Typus Wasser zu beziehen; das s. g. salpetrigsaure Aethyl $\frac{C_4H_5}{NO_4}$ steht in derselben Beziehung zu dem salpetersauren Aethyl $\frac{C_4H_5}{NO_4}O_2$, wie das Cyanäthyl $\frac{C_4H_5}{C_2N}$ zu dem cyansauren Aethyl $\frac{C_4H_5}{C_2N}O_2$.

Ich werde auf diese Betrachtungen ausführlicher eingehen, nachdem ich in einem der nächsten Hefte dieser Annalen die Experimentaluntersuchungen über einige Stickstoffverbindungen mitgetheilt habe, auf welche sich die Bestimmung der spec. Volume der letzteren für die Siedepunkte derselben stützt.

Kp.

Ausgegeben den 13. März 1856.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND XCVIII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1856.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1856.

Inhaltsanzeige des XCVIII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XCVIII. Bandes erstes Heft.

Ueber die chemischen Bestandtheile einiger Drüsensäfte;

von *E. v. Gorup-Besanez.*

Die chemische Forschung hat von je her, wenn sie ihr Material dem Thierkörper entlehnte, sich auf gewisse Producte desselben mit Vorliebe geworfen, und so ist es gekommen, dafs wir über Harn, Galle, Blut eine Reihe der schätzbarsten Untersuchungen besitzen, deren Resultate für die Entwicklung der organischen Chemie und der Physiologie gleich wichtig geworden sind, während andere Thiersubstanzen, so namentlich die Gewebe, bis in die jüngste Vergangenheit sich einer gleichen Berücksichtigung nicht zu erfreuen hatten, — ja man sogar sich etwas darauf zu Gute that, als man sich über gewisse ältere Chemiker lustig machte, die, um die Bestandtheile von Organen kennen zu lernen, dieselben im Mörser zerrieben, auflösten, destillirten u. s. w., und als man dieses Beginnen mit dem eines Menschen verglich, der, um den Bau einer Uhr kennen zu lernen, dieselbe im Mörser zerstofsen würde. Wollte man durch eine derartige chemische Untersuchung den *Mechanismus* der Function eines Organs, den *Bau* seiner einzelnen Gewebsbestandtheile, oder endlich die *Vertheilung* der chemischen Bestandtheile in den verschiedenen Theilen des Organs kennen lernen, so wäre das Gleichnifs treffend genug; — wenn man aber dadurch nur

die chemische Natur der Stoffe feststellen will, welche in den Organen, ganz abgesehen von den Structurverhältnissen, enthalten sind, so verliert es alle und jede Berechtigung, denn die Zerstörung der Form auf mechanischem Wege hat auf die *Mischung* keinen Einflufs, und letztere allein ist es ja, die man in solchen Fällen ermitteln will.

Ohne den Werth der histochemischen oder besser mikrochemischen Untersuchungsmethode für gewisse Zwecke schmälern zu wollen, bezweifeln wir doch sehr, ob es jemals gelingen wird, in der Physiologie das chemische Laboratorium durch den Objectträger des Mikroscops zu ersetzen; wir glauben vielmehr, dafs wenn man sich die Aufgabe stellt, die chemischen Verbindungen zu ermitteln, welche in einem bestimmten Organe oder Gewebe überhaupt enthalten sind, man diese Aufgabe nur dann wird lösen können, wenn man sich mit Geschick derjenigen Waffen bedient, welche die Chemie bisher als die geeignetsten erkannt hat, um sich neues Gebiet zu erobern und urbar zu machen. Anderseits aber ist es eben so richtig, dafs wenn einmal die chemische Natur der in einem bestimmten Organe enthaltenen Stoffe ermittelt ist, die Physiologie sich nicht dabei beruhigen kann, und ihre nächste, sich von selbst darbietende Frage immer die sein würde: welchen Elementarbestandtheilen des Gewebes und Organes gehören die gefundenen chemischen Verbindungen an, mit anderen Worten: welche ist ihre Vertheilung? Bei der Schwierigkeit aber der vollständigen Isolirung der histologischen Elemente complicirter Organe dürfte die Chemie diese Fragen nur in Ausnahmsfällen zu beantworten im Stande, und gerade hier manchmal Gelegenheit geboten sein, sich der mikrochemischen Untersuchungsmethode mit Vortheil zu bedienen; denn wenn letztere offenbar nicht hinreicht, um neue Körper aufzufinden, da zu diesem Zwecke mikrochemische Reactionen wohl in den seltensten Fällen

genügen, so kann sie in vielen Fällen einmal aufgefundene wiedererkennen und dadurch zur Lösung obiger Fragen beitragen. Ueberhaupt aber ist es die Physiologie, der die Beantwortung derartiger Fragen anheimfällt, denn sie sind rein physiologische und haben für die Chemie keine Bedeutung, zu deren Aufgaben es wohl gehört, chemische Verbindungen und ihren Zusammenhang zu entdecken, nicht aber, die physiologische Stellung : die Beziehungen derselben zu den Functionen zu ermitteln.

So nahe diese Erwägungen auch liegen mögen, so bedurfte es doch der epochemachenden Arbeit Liebig's über die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches, um den auf chemischen Untersuchungen ganzer Organe und Gewebe lastenden Bann zu lösen und zu zeigen, was auf diesem Wege für Chemie und Physiologie noch zu gewinnen sei. Hat diese Untersuchung uns mit einer Reihe von in chemischer Beziehung höchst interessanten Körpern bekannt gemacht, so erhielt man durch selbe überdiefs einen näheren Einblick in die Vorgänge des Stoffwechsels, die nach meiner Ueberzeugung überhaupt nur durch ein genaues chemisches Studium der im Organismus stattfindenden chemischen Umsetzungen und der chemischen Beziehungen der im Organismus auftretenden Stoffe zu einander aufgehellt werden können. Wo es sich um stoffliche Mischungsveränderungen und Umwandlungen handelt, da ist allein die Chemie, die gerade die Ermittelung der Gesetzmäfsigkeit in den Affinitätswirkungen, und daher in den stofflichen Umsetzungen als ihr höchstes Ziel anerkennt, competent und zur Schiedsrichterin berufen.

Ich glaube, dafs die theoretische Entwicklung der organischen Chemie, die, wenngleich gegenwärtig noch in ihrer Sturm- und Drangperiode, gleichwohl schon die überraschendsten Aufschlüsse über den inneren Zusammenhang scheinbar sehr distanter Körper gebracht hat und täglich noch bringt,

und durch welche sich das auf der Constitution organischer Verbindungen bisher lastende Dunkel mehr und mehr aufzuhellen beginnt, — im Ganzen von der Physiologie noch viel zu wenig berücksichtigt und beachtet, ja gestehen wir es aufrichtig, gekannt ist, zu ihrem grofsen Nachtheile, denn sie könnte grofsen Nutzen daraus ziehen. Ohne genaue Kenntnifs der gegenseitigen Beziehungen der Verbindungen der sogenannten Aetherradicale, — um Beispiele zu wählen, — bleiben dem Physiologen die Resultate der Einwirkung oxydirender Agentien auf die Albuminate unverständlich, und kann er sie nicht zur Deutung der Oxydationsvorgänge im lebenden Organismus verwerthen. Die Thatsache, dafs durch Säuren, Alkalien und Fäulnifs aus den Albuminaten immer dieselben Körper : Leucin und Tyrosin, entstehen, und diese Körper auch im lebenden Organismus angetroffen werden, hat für ihn so lange gar keinen Werth, als er ihre Tragweite nicht zu beurtheilen vermag, so lange als ihm die über die eigentliche Constitution des Leucins gewonnenen Erfahrungen fremd sind. So lange er nicht weifs, dafs das Leucin und seine Homologen mit den Aldehyden, den flüchtigen Säuren $(CH)_nO_4$, der Milchsäure und ihr homologen Säuren in nächster Beziehung stehen, wird er dem Vorkommen der flüchtigen Säuren, der Milchsäure, des Glycins im Thierorganismus kein besonderes Interesse abzugewinnen verstehen, es wird und mufs ihm der innere Zusammenhang dieser Thatsachen verschlossen bleiben. Es möchte schwer zu sagen sein, ob die Ueberführung des Leucins in Baldriansäure und Ammoniak, in Buttersäure und Ammoniak, in Butyraldehydammoniak, die künstliche Darstellung desselben aus Valeraldehyd und Blausäure, aus Thialdin, ob die künstliche Darstellung des Taurins aus isäthionsaurem Ammoniak, ob die Ueberführung des Kreatins in Sarcosin und Harnstoff, der Harnsäure in Oxalsäure und Harnstoff, der Hippursäure in

Benzoësaure und Glycin, in chemischer oder in physiologischer Beziehung interessantere Thatsachen sind, und es ist vorläufig noch kaum abzusehen, welchen Einflufs die weitere Entwicklung der Theorie der organischen Radicale und der Homologen auf die Physiologie des Stoffwechsels noch ausüben wird.

In nachstehenden Zeilen lege ich die Resultate einer von mir unternommenen chemischen Untersuchung der löslichen Bestandtheile einiger *Drüsen* des Thierorganismus vor, die nach allen vorliegenden physiologischen Thatsachen zur Assimilation und zum Stoffwechsel in naher Beziehung stehen, ohne dafs es bisher gelungen wäre, ihre Rolle bei diesen Vorgängen näher zu bestimmen. Bei der Wahl meines Untersuchungsobjectes leitete mich eben so sehr der Gedanke, vielleicht in chemischer Beziehung interessante Körper aufzufinden, als auch durch Ermittelung der chemischen Bestandtheile dieser Organe einen möglicherweise verwerthbaren Beitrag für die Ermittelung der Function derselben zu liefern.

Meine Untersuchungen, die übrigens auf Abgeschlossenheit keinen Anspruch machen, erstreckten sich bisher auf die Thymus, Schilddrüse, die Milz und die Bauchspeicheldrüse des Kalbes und Rindes, und einige sich daran anschliefsende vergleichende Beobachtungen über Leber, Lunge und Nieren derselben Thiere. Si wurden bereits vor zwei Jahren begonnen, seither aber wiederholt durch Ungunst der Verhältnisse unterbrochen. Einige derselben, über welche ich übrigens bereits vor Jahresfrist brieflich an Frhn. v. Liebig und in den Sitzungen unserer physikalisch-medicinischen Societät berichtete, werden dazu dienen, mehrere seither über denselben Gegenstand von Frerichs, Städeler und Virchow gemachte Mittheilungen theils zu bestätigen, theils zu vervollständigen.

Die Untersuchungsmethode, welche ich, um lästige Wiederholungen bei der späteren Darstellung der erlangten Resultate möglichst zu vermeiden, so weit sie für alle Untersuchungsobjecte eine gleiche war, ein für allemal hier mittheilen will, war im Wesentlichen die von Liebig bei seiner Untersuchung der Flüssigkeiten des Fleisches zuerst angewandte und später von Scherer bei der Untersuchung der Milz befolgte und weiter ausgedehnte. Sie findet sich in der berühmten Abhandlung Liebig's *), und mit weiterer Beziehung auf die von Scherer in der Milz entdeckten Stoffe in meiner Anleitung zur zoochemischen Analyse (2. Aufl. Nürnberg 1854, S. 232) genau beschrieben. Die in Untersuchung genommenen Drüsen, und zwar möglichst grofse Mengen (10 bis 30 Pfund), wurden sorgfältig zerkleinert, wo es anging gehackt, und hierauf mit kaltem Wasser vollständig erschöpft. Die colirte, in allen Fällen sauer reagirende, roth gefärbte Flüssigkeit wurde hierauf durch wiederholtes Aufkochen von Albumin und Farbstoff befreit, die Coagula ausgeprefst und die ausgeprefste Flüssigkeit mit der übrigen vereinigt. Die Farbe des in allen Fällen klaren, deutlich sauer reagirenden Filtrats war hellweingelb bis bräunlich (bei der Milz). Dasselbe wurde so lange mit einer concentrirten Auflösung von Aetzbaryt versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, phosphorsaurem Baryt und phosphorsaurer Bittererde erfolgte, dieser Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und zur Prüfung auf Hypoxanthin und Harnsäure aufbewahrt. Die Filtrate wurden im Wasserbade sehr vorsichtig bis zur Syrupconsistenz abgedampft und zur Krystallisation hingestellt. Das weitere Verfahren war der Natur der Sache nach je nach der Qualität des Untersuchungsobjectes ein verschiedenes, und kann daher

*) Ann. der Ch. und Pharm., LXII, 286 ff.

nicht collectiv angegeben werden. Es wird aus der Mittheilung der gewonnenen Resultate bei den einzelnen Stoffen sich ergeben.

Stets wurde alle Sorgfalt darauf verwendet, die Untersuchungsobjecte möglichst frisch in Untersuchung zu nehmen, und die Anwendung aller möglicherweise Zersetzung veranlassenden Reagentien so sehr es anging vermieden.

Ich lasse nun die von mir erlangten Resultate folgen.

Leucin und Tyrosin.

Unter dem Namen Thymin habe ich vor zwei Jahren *) einen krystallisirbaren, stickstoffhaltigen schwefelfreien Körper von schwach basischen Eigenschaften beschrieben, welchen ich aus der Thymusdrüse des Kalbes erhielt, und dessen Menge zu gering war, um durch die Analyse seine Zusammensetzung festzustellen, aus dessen Verhalten ich aber schliefsen zu dürfen glaubte, dafs es ein noch nicht bekannter sei. Obgleich nämlich die Eigenschaften desselben sehr grofse Uebereinstimmung mit denen des Alanins und des Leucins zeigten, so schienen sie mir doch von denen der genannten Stoffe in einigen wesentlichen Puncten abzuweichen. So stimmte namentlich die leichte Löslichkeit meines Thymins in Wasser nicht mit den in den Lehrbüchern enthaltenen Angaben überein, wonach das Leucin 27 Theile Wasser zur Lösung bedürfen würde, und überdiefs erhielt ich mit meinem Körper mit Leichtigkeit eine in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Platindoppelverbindung, während ich nirgends eine Angabe über die Existenz eines Leucinplatinchlorids finden konnte.

Seither habe ich wiederholt Thymusdrüsen in Arbeit genommen, und jedesmal auf eine gleich anzugebende Weise

*) Ann. der Ch. u. Pharm., LXXXIX, 115.

den obigen Körper erhalten. Ich habe mich aber nun überzeugt, dafs die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers mit denen des Leucins übereinstimmen, und bei der Elementaranalyse mit dem Leucin vollkommen übereinstimmende Zahlen gefunden, so dafs ich um so weniger an der Identität des Thymins mit dem Leucin zweifeln kann, als, wie ich aus einer mir so eben zugekommenen Abhandlung von Frerichs und Städeler*) ersehe, es diesen Forschern gelungen ist, eine Platindoppelverbindung des Leucins darzustellen. Ob *neben* und mit dem Leucin nicht diesem ähnliche krystallisirbare Stoffe in der Thymus unter gewissen Umständen vorkommen, ist eine Frage, die ich gegenwärtig nicht zu beantworten vermag, deren Beantwortung aber vielleicht, nach gewissen Analogieen zu schliefsen, keine negative sein wird. Ich hoffe demnächst diesen Gegenstand weiter verfolgen zu können.

Um aus der *Thymusdrüse des Kalbes* Leucin zu erhalten, ist es durchaus unnöthig, das von mir früher für die Gewinnung des Thymins beschriebene umständliche Verfahren einzuschlagen. Ich habe es seither stets auf folgende Weise erhalten :

Die vom Barytniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird in grofsen flachen Porcellanschalen vorsichtig bis zur dünnen Extractconsistenz im Wasserbade abgedampft, und mit kaltem Alkohol von 0,82°, in welchem bei Gegenwart gewisser extractiver Materien das Leucin löslich ist, vollständig erschöpft. Die filtrirte alkoholische Lösung im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abgedampft scheidet nach mehrtägigem Stehen beinahe die ganze Quantität des Leucins in körnigen Massen ab, die unter dem Mikroscop noch keinen krystallinischen, sondern jenen kugeligen Fettzellen ähnlichen Habitus zeigen, der gegenwärtig als ein für das unreine Leucin characteristi-

*) Verhandl. der naturforsch. Gesellschaft in Zürich, IV. Bd., Juli 1855.

scher angesehen werden mufs. Man wirft das rohe Leucin auf ein Filter, läfst die Mutterlauge so vollständig wie möglich abtropfen, prefst das rohe Leucin hierauf im Filter tüchtig zwischen Ziegelsteinen aus, und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist von 0,82, worin es je reiner, je schwieriger löslich ist, und bei den späteren Krystallisationen beim Erkalten zum gröfsten Theile ausgeschieden wird.

Die Eigenschaften des so gereinigten Körpers sind die von mir bereits beschriebenen. Ich habe dieser Beschreibung nichts hinzuzufügen. Seine Zusammensetzung stimmt mit der des Leucins überein, wie die untenfolgenden Zahlen beweisen.

Frerichs und Städeler geben an, den Saft von 9 bis 10 Wochen alten Kälbern stets neutral gefunden zu haben. Die Kälber unserer Gegend werden schon mit 3 bis 5 Wochen geschlachtet, und selten dürfte ein zu schlachtendes Kalb die siebente Woche erleben. Den Saft der Thymusdrüsen solcher Kälber fand ich stets sauer, und wenn auch einigemale wegen der nicht zu vermeidenden Beimischung von Blut anfänglich derselbe nicht deutlich sauer reagirte, so war die saure Reaction nach der Abscheidung des Albumins (welche ohne Beihüfe von Essigsäure geschah) stets unzweifelhaft wahrzunehmen.

Aus der *Schilddrüse des Ochsen* habe ich auf die angegebene Weise ebenfalls einen in allen Eigenschaften mit dem Leucin übereinstimmenden Körper erhalten. Seine Menge (aus 10 Stück Schilddrüsen) war aber zu gering, um durch die Elementaranalyse die Identität zu constatiren.

Bei der Untersuchung der *Leber des Rindes* stiefs ich auf sehr abweichende Erscheinungen, es gelang mir aber stets, daraus eine *geringe* Menge eines in seinem Verhalten mit dem Leucin übereinstimmenden Körpers zu gewinnen. Derselbe hielt aber sehr hartnäckig einen gelben Farbstoff

zurück, und obgleich ich mit nicht zu geringen Mengen arbeitete (2 bis 4 Ochsenlebern), konnte ich doch keine zur Analyse genügende Menge des vollkommen gereinigten Körpers erhalten.

Auch in der *Milz* und *Bauchspeicheldrüse des Ochsen* habe ich Leucin gefunden, und zwar enthalten diese beiden Organe reichlichere Mengen dieses Stoffes, als alle übrigen von mir untersuchten Drüsen. Bei weitem die gröfste Quantität davon enthält die Bauchspeicheldrüse, womit die Beobachtungen von Frerichs, Städeler und Virchow aufs Vollständigste übereinstimmen. Das Leucin aber ist in diesen beiden Drüsen neben anderen krystallisirbaren und ihm zum Theil sehr ähnlichen Stoffen enthalten, von denen es nicht ganz leicht vollständig zu trennen ist.

Wird die vom Barytniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit der *Ochsenmilz* zu Syrupsconsistenz verdunstet, so scheiden sich auch hier nach einigem Stehen körnige Massen von dem mikroscopischen Habitus des Leucins ab. Allein bei den späteren Krystallisationen aus Weingeist von 0,82 bemerkt man leicht, dafs ein Theil des Körpers in Weingeist viel schwieriger löslich ist, wie der andere, und es gelingt nicht, durch längeres Kochen mit reichlichen Mengen Weingeistes Alles in Lösung zu bringen. Wird dagegen der von dem Gelösten abfiltrirte Rückstand für sich neuerdings mit Weingeist ausgekocht, so löst sich wieder ein Theil auf, und so fort, bis Alles gelöst ist. Ich habe diese Erscheinungen so oft beobachtet, als ich die Milz in Untersuchung zog. Sie rühren davon her, dafs bei meinen Untersuchungen dem Leucin ein Körper beigemengt war, der in Weingeist von 0,82 noch schwieriger löslich ist, als ersteres. Ich mufste um so mehr an Tyrosin denken, als dieser Stoff nicht nur das Leucin häufig begleitet, sondern auch in Weingeist namentlich bei Gegenwart gewisser extractiver Materien nichts weniger wie

unlöslich ist. Der Versuch aber bestätigte diese Voraussetzung nicht. Nicht nur gab der in Alkohol schwerer lösliche Theil nicht die bekannten Tyrosinreactionen mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, sondern eine damit angestellte vorläufige Analyse ergab Zahlen, welche diese Vermuthung gänzlich ausschlossen. Eine Beimengung von Tyrosin mufste nämlich den Kohlenstoffgehalt erhöhen und den Stickstoffgehalt erniedrigen. Ich erhielt aber bei der Analyse Kohlenstoff 53,97, Wasserstoff 9,88 und Stickstoff 11,90; sonach mufste hier dem Leucin eine geringe Menge eines Körpers beigemengt sein, der ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff und reicher an Stickstoff ist, wie das Leucin. Obgleich mein Material nicht hinreichte, diese Verhältnisse ganz aufzuklären, so sprechen doch mancherlei Gründe dafür, dafs dieser das Leucin begleitende und seine Löslichkeit in kochendem Weingeist beeinträchtigende Körper kein anderer war, als der weiter unten beschriebene, mit dem Leucin homologe. Indem ich bei den späteren Krystallisationen von dem in Alkohol schwieriger löslichen Theil nicht die zuerst herausfallenden, sondern die erst später sich ausscheidenden Parthieen zur Analyse benutzte, gelang es mir, Zahlen zu erhalten, welche mit denen des Leucins übereinstimmen. Der in kochendem Weingeist leichter lösliche Theil des aus der Milz erhaltenen Körpers ist ebenfalls kein reines Leucin, indem eine damit angestellte Stickstoffbestimmung 9,09%, also um mehr wie 1% Stickstoff weniger ergab, als das Leucin enthält. Hier war also möglicher Weise dem Leucin ein Körper beigemengt, der ärmer an Stickstoff war. Da mein Material zu weiteren Versuchen nicht hinreichte, so wäre es eine rein müssige Conjectur, Ansichten über die Natur desselben auszusprechen. Möglicherweise könnte es Inosit gewesen sein, den C l o e t t a jüngst in der Milz aufgefunden hat. Aus den mitgetheilten

Thatsachen erhellt übrigens zur Genüge, dafs die Verhältnisse bei der Milz sehr complicirte sind und einer weiteren Aufklärung bedürfen.

Die Untersuchung der *Bauchspeicheldrüse des Ochsen* ergab wenngleich nicht so sehr complicirte, doch ähnliche Verhältnisse wie die Milz. Wenn der vom Barytniederschlag abfiltrirte wässerige Auszug der Bauchspeicheldrüse im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet wird, so scheiden sich sehr bald sehr reichliche Mengen eines mit dem rohen Leucin im äufseren Habitus übereinstimmenden Körpers ab. Bei den späteren Krystallisationen aber aus Weingeist von 0,82 erweist sich derselbe ebenfalls als ein Gemenge von Leucin und einem in Weingeist schwerer löslichen Körper, dessen nähere Beschreibung weiter unten folgen wird. Der in Weingeist leichter lösliche lieferte nach wiederholtem Umkrystallisiren ein vollkommen reines Leucin.

Bei den von mir angewandten Mengen gelang es mir nicht, in der Niere und den Lungen des Ochsen Leucin mit Sicherheit nachzuweisen, was aber seither von Frerichs, Städeler und Cloetta geschehen ist.

Die Analyse des Leucins aus Thymusdrüse, Milz und Pancreas ergab folgende Zahlen :

I. 0,283 Grm. Leucin aus Kalbsthymus (bei 100° getrocknet) und mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,570 Grm. Kohlensäure und 0,253 Grm. Wasser.

II. 0,254 Grm. desselben Leucins ebenso verbrannt gaben 0,511 Kohlensäure und 0,228 Wasser.

III. 0,173 Grm. desselben Leucins gaben mit Natronkalk verbrannt 0,299 Grm. Platinsalmiak.

IV. 0,222 Grm. bei 100° getrockneten Leucins aus Ochsenmilz gaben 0,445 Kohlensäure und 0,202 Wasser.

V. 0,208 Grm. bei 100° getrockneten Leucins aus Pancreas

gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,414 Grm. Kohlensäure und 0,189 Grm. Wasser.

VI. 0,217 Grm. desselben Leucins gaben 0,374 Grm. Platinsalmiak.

Hieraus ergeben sich für die procentische Zusammensetzung folgende Zahlen, die wir der Vergleichung halber mit den für das Leucin berechneten zusammenstellen:

berechnet					aus Thymus I.	aus Thymus II.	aus Milz III.	aus Pancreas IV.
12	Aeq.	Kohlenstoff	72	54,96	54,94	54,88	54,66	54,32
13	„	Wasserstoff	13	9,92	9,93	9,97	10,10	10,09
1	„	Stickstoff	14	10,68	10,83			10,80
4	„	Sauerstoff	32	24,44	24,30			24,29
1	Aeq.	Leucin	131	100,00	100,00			100,00

Ich habe bei meinen Untersuchungen stets mit aller Sorgfalt auf *Tyrosin* geprüft, da nach den von Frerichs, Städeler und Virchow erlangten Resultaten eine allgemeinere Verbreitung dieser Verbindung im Thierkörper sehr wahrscheinlich war. Trotz aller Bemühung aber gelang es mir nicht, in der Thymus, Thyreoïdea, Leber, Niere, Lunge und Milz des Rindes eine Spur davon aufzufinden, und nur einmal fand ich selbes in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen. In diesem Falle überdeckte sich die Oberfläche des im Wasserbade abgedampften Auszuges des Pancreas nach kurzem Stehen mit zahlreichen sternförmigen Gruppen feiner Nadeln. Dieselben blieben bei der Behandlung mit Weingeist ungelöst und konnten aus dem in Weingeist unlöslichen Rückstande des Auszugs durch kochendes Wasser ausgezogen werden. Die kochend heifs filtrirte wässerige Lösung trübte sich beim Erkalten und schied das Tyrosin in schneeweisen kugeligen Massen aus, die sich, auf einem Filter gesammelt, durch das dem Tyrosin eigenthümliche aufserordentliche Zu-

sammenschwinden beim Trocknen auszeichneten. Unter dem Mikroscop erschienen sie als sehr feine Nadeln mit dazwischen eingestreuten amorphen Moleculen. Zur weiteren Reinigung löste ich es daher in einigen Tropfen Salzsäure, versetzte mit einer der Salzsäure entsprechenden Menge von essigsaurem Kali, erhitzte und filtrirte. Beim Erkalten schieden sich feine Nadeln von dem Habitus des Tyrosins aus. Die Menge derselben war aber so gering, dafs ich damit nur die bekannten Tyrosinreactionen (Piria'sche und mit salpetersäurem Quecksilberoxyd) anstellen und eine Verbrennungsanalyse unternehmen konnte. Leider verunglückte letztere durch Aufblähen der Röhre. Die Art der Ausscheidung des Körpers aber, seine Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten gegen Reagentien lassen an der Identität desselben mit Tyrosin kaum zweifeln.

Bereits vor vier Jahren theilte Liebig in seinen chemischen Briefen (3. Aufl. 1851, S. 453) mit, dafs man das Leucin in den Flüssigkeiten der Leber des Kalbes aufgefunden habe. Frerichs und Städeler aber haben zunächst das Verdienst, durch ausgedehnte und sorgfältige Untersuchungen die allgemeinere Verbreitung des Leucins und Tyrosins im Thierorganismus dargethan zu haben *). So wenig es mir in den Sinn kömmt, dieses Verdienst den genannten ausgezeichneten Forschern schmälern zu wollen, so würde ich doch die mir selbst schuldige Rücksicht aufser Acht setzen, wenn ich versäumte, darauf hinzuweisen, dafs ich meinen Antheil an der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes zu beanspruchen berechtigt sei. Ich habe die vorliegenden Un-

*) Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Zürich III, 445; Müller's Arch. 1854, S. 383; Wiener med. Wochenschr. 1854, Nr. 30; Deutsche Klinik, Nr. 31, 1855; Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Zürich, IV. Bd., Juli 1855.

tersuchungen bereits 1853 begonnen, und seither, freilich mit mancherlei Unterbrechungen, unabhängig von denen Frerichs' und Städeler's, und ohne Kenntnifs derselben, fortgesetzt. Erst durch die Mittheilung von Frerichs in Nr. 31 der *Deutschen Klinik* (4. Aug. 1855) erhielt ich Kenntnifs von ihrer Ausdehnung. Bereits in der Sitzung unserer *physikalisch-medicinischen Societät* vom 8. Januar 1855 machte ich aber die Mittheilung *), dafs es mir gelungen sei, einen mit dem Thymin in allen Stücken übereinstimmenden Körper in Leber, Milz, Thyreoïdea und Pancreas nachzuweisen, und dafs das Thymin höchst wahrscheinlich mit Leucin identisch sei; — eine Mittheilung, die ich übrigens bereits einige Wochen früher, wenn ich mich nicht irre, brieflich an Frhn. v. Liebig machte.

Ein dem Leucin homologer Körper Bestandtheil der Bauchspeicheldrüse.

Weiter oben wurde bereits erwähnt, dafs in meinen Versuchen das Leucin der Milz und des Pancreas mit anderen ihm offenbar ähnlichen Stoffen gemengt gewesen sei, welche durch ihre schwierigere Löslichkeit in kochendem starkem Weingeist sich davon trennen liefsen. Bei der Milz gestattete mir die geringe Menge meines Materials keine erschöpfende Erörterung des Verhältnisses, welches übrigens complicirter wie bei der Bauchspeicheldrüse zu sein scheint; bei letzterer aber gelang es mir, einige entscheidende Aufschlüsse über die Natur des in Weingeist schwieriger löslichen Körpers zu erhalten. Die Menge des in überschüssigem Weingeist von 0,82 auch nach längerem Kochen ungelöst bleibenden Antheiles

*) Kurzer Sitzungsber. üb. d. Sitzungen der med.-phys. Societät zu Erlangen. Deutsche Klinik Nr. 26, 30. Juni 1855. — Sitzung v. 8. Januar 1855.

des rohen Leucins ist bei der Bauchspeicheldrüse ziemlich bedeutend. Der in kochendem Weingeist leichter lösliche Theil ist, wie obige Analyse zeigt, Leucin, welches ohne Schwierigkeit rein erhalten werden kann, wenn man die aus der erkaltenden Lösung herausfallenden *späteren*, und nicht die zuerst herausfallenden Krystallisationen zur Analyse verwendet. Der in kochendem Weingeist schwieriger lösliche Theil besteht im Wesentlichen aus einem dem Leucin homologen und ihm in vielen Puncten ähnlichen Körper. Wird der in kochendem Weingeist bei der ersten Behandlung ungelöst gebliebene Theil wiederholt mit kochendem Weingeist von der angegebenen Stärke behandelt, so löst er sich darin allmälich auf, und fällt beim Erkalten des Filtrats gröfstentheils heraus. Die ersten Krystallisationen erscheinen in kugeligen Massen, die sich unter dem Mikroscop als sehr feine, kugelförmig verfilzte Nadeln darstellen; die späteren aber stellen mit freiem Auge leicht erkennbare, wohlausgebildete, sternförmig gruppirte durchsichtige Prismen dar, die ein von den Leucinausscheidungen sehr verschiedenes Aussehen zeigen.

Die Analyse dieses mit aller Sorgfalt durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Körpers, wobei immer die Vorsicht gebraucht wurde, die zuerst herausfallenden Krystallisationen zur Analyse zu verwenden, ergab nachstehende Zahlen :

I. 0,200 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,379 Grm. Kohlensäure und 0,170 Grm. Wasser;

II. 0,174 Grm. derselben Substanz gaben mit Natronkalk verbrannt 0,341 Grm. Platinsalmiak;

III. 0,185 Grm. einer anderen Krystallisation mit Kupfer-

oxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,349 Kohlensäure und 0,158 Wasser;

IV. 0,217 Grm. derselben Krystallisation gaben 0,403 Platinsalmiak.

Diese Zahlen entsprechen der Formel

$$C_{10}H_{11}NO_4,$$

wie sich aus der Vergleichung der berechneten Zusammensetzung mit der gefundenen ergiebt:

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
10 Aeq.	Kohlenstoff . . .	60	51,28	51,68	51,44
11 „	Wasserstoff . . .	11	9,40	9,44	9,49
1 „	Stickstoff . . .	14	11,96	12,28	11,65
4 „	Sauerstoff . . .	32	27,36	26,60	27,42
1 Aeq.	. . . .	117	100,00	100,00	100,00

Dieser Körper wäre sonach dem Leucin homolog und stände in der Reihe unmittelbar vor selbem. So wenig Ueberraschendes die Existenz eines derartigen Körpers und zwar neben seinen Homologen darbietet, wenn man die Verhältnisse der Homologen überhaupt und ihr sogar gewöhnliches Nebeneinander-Vorkommen berücksichtigt, so konnte er möglicherweise doch ein Gemenge von Leucin und einer Verbindung sein, durch deren Gegenwart bei der Analyse Kohlen- und Wasserstoff erniedrigt und Stickstoff erhöht wurde. Dagegen spricht aber der Umstand, dafs je öfter umkrystallisirt wurde, desto mehr die Zusammensetzung des Körpers mit der berechneten übereinstimmte. Obige Zahlen, mit oftmals umkrystallisirtem Material erhalten, stimmen mit den berechneten so genau als möglich überein. Bei einer Analyse aber, die mit erst zweimal umkrystallisirter Substanz angestellt wurde, erhielt ich Kohlenstoff 51,89%, Wasserstoff 9,28%. Es wurde erwähnt, dafs beim Erkalten der kochend heifs filtrirten weingeistigen Lösung sich der Körper gröfstentheils ausscheidet. Zu obigen Analysen wurden auch stets die zuerst sich ausscheidenden Parthieen benutzt. Wird die

von dem Ausgeschiedenen abfiltrirte Lösung abgedampft, so erhält man eine weitere Krystallisation, welche aber schon dem äufseren Ansehen nach nicht mehr so rein ist, wie die erste. Eine Analyse derselben ergab : Kohlenstoff 52,31, Wasserstoff 9,20, Stickstoff 11,12%, sonach Zahlen, die darauf hinweisen, dafs die Substanz, so lange sie noch nicht durch mehrmalige Krystallisationen vollkommen gereinigt ist, mit einer anderen, in Weingeist etwas löslicheren gemengt sein mufs, welche reicher an Kohlenstoff, aber ärmer an Stickstoff und Wasserstoff ist und daher auf keinen Fall Leucin sein kann.

Ich halte sonach die Existenz dieses Homologen des Leucins für hinreichend begründet.

Die Eigenschaften desselben, so weit mir die durch die vielen Krystallisationen sehr zusammengeschmolzene Menge meines Materials die Ermittelung derselben gestattete, sind folgende :

Weifse glänzende, mit freiem Auge erkennbare prismatische Krystalle, die für sich und in Flüssigkeiten betrachtet, durchsichtig sind, aber trocken und in gröfserer Menge undurchsichtig erscheinen, indefs keineswegs jenes blendend weifse kreideähnliche Aussehen zeigen, wie das Leucin. Mikroscopische Krystallisationen stellen sich als breite rhombische Tafeln und Prismen dar, die meist sternförmig gruppirt sind, wenn dieselben aus kochendem Weingeist sich ausschieden. Die wässerige Lösung unter dem Mikroscop verdunstet krystallisirt in farrenkrautähnlich, zuweilen auch garbenförmig gruppirten feinen Nadeln, die bei nicht zu rasch erfolgender Krystallisation einen dem milchsauren Kalk ähnlichen Habitus besitzen. Der Körper ist vollkommen geruchlos, besitzt aber einen deutlichen bitterlich-scharfen Geschmack. Auf Platinblech erhitzt verbrennt er rasch mit bläulicher Flamme, ohne eine Spur Rückstand, und wird er in einer trockenen Glas-

röhre vorsichtig erwärmt, so schmilzt er und sublimirt zum Theile in dicht verfilzten gelblichen Nadeln und Flocken, aber wie es scheint stets unter partieller Zersetzung und Entwicklung stark alkalischreagirender, nach Häringslake riechender Dämpfe. Er ist leichter wie Wasser, in selbem löslich, jedoch, wie es scheint, etwas schwieriger wie Leucin, schwerer löslich in kochendem Weingeist, wie letzteres, unlöslich in Aether. Die wässerige concentrirte Lösung reagirt vollkommen neutral. Mit Kalkhydrat zusammengerieben und gelinde erwärmt entwickelt er keine Spur Ammoniak, eben so wenig mit Kalilauge. Scheint in Kalilauge und Ammoniak ohne Zersetzung löslich zu sein. Löst sich in Säuren und verbindet sich damit. Die Verbindungen desselben mit Säuren sind in Wasser weit löslicher, als die entsprechenden Leucinverbindungen, sie *verwittern nicht* wie diese, sondern zerfliefsen an der Luft. Eine Platindoppelverbindung zu erhalten gelang mir nicht, auch eine schwefelsaure Verbindung konnte ich nicht deutlich krystallisirt erhalten. Die salzsaure Verbindung krystallisirt in Nadeln, jedoch schwierig, die salpetersaure Verbindung in breiten Blättern und Prismen. Beide Verbindungen sind auch in Alkohol löslich.

Durch Reagentien entstehen in den Auflösungen des Körpers keine Fällungen.

Aus der Schilderung der Eigenschaften des Körpers ergiebt sich eine sehr grofse Uebereinstimmung derselben mit denen des Leucins. Bei unmittelbar neben einander stehenden Homologen ist diefs übrigens nicht anders zu erwarten, und jedenfalls sind die differentiellen Charactere beider Verbindungen ebenso ausgesprochen, wie die der Propion- und Buttersäure, oder die des Aethylamins und Propylamins. In nachstehender Tabelle stelle ich die abweichenden Eigenschaften des Leucins und des neuen Körpers der Vergleichung halber zusammen.

Leucin.	*Homologer Körper.*
Blendendweifse, kreideähnliche, unter dem Mikroscop feine Nadeln darstellende Masse.	Weifse glänzende, prismatische, mit freiem Auge erkennbare Krystalle.
Ohne Zersetzung sublimirbar.	Nicht ohne theilweise Zersetzung sublimirbar (?).
Geruchlos und vollkommen geschmacklos.	Geruchlos, aber von deutlich bitterlich-scharfem Geschmack.
Schwer löslich in kochendem starkem Weingeist.	Noch schwieriger löslich in kochendem starkem Weingeist und mittelst desselben vom Leucin zu trennen.
Die Verbindungen mit Säuren verwittern an der Luft.	Die Verbindungen mit Säuren zerfliefsen an der Luft.
Verbindet sich leicht mit Platinchlorid.	Eine Platindoppelverbindung konnte nicht erhalten werden.
Die salzsaure Verbindung krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in vierseitigen kurzen Prismen.	Die salzsaure Verbindung krystallisirt schwierig und in feinen Nadeln.
Die salpetersaure Verbindung krystallisirt in langen feinen Prismen.	Die salpetersaure Verbindung krystallisirt in breiten Blättern und Prismen.

Sehr wünschenswerth wäre es gewesen, einen weiteren Beweis für die Eigenthümlichkeit des neuen Körpers durch die Atomgewichtsbestimmung einer seiner Verbindungen zu gewinnen. Leider aber reichte mein Material zu weiteren Versuchen nicht hin. Auch auf einem anderen Wege müfsten nach meiner Ueberzeugung in dieser Beziehung entscheidende Resultate erlangt werden können. Bekanntlich hat Liebig gefunden *), dafs Leucin mit Aetzkali geschmolzen baldriansaures, bei längerem Schmelzen buttersaures Kali liefert. Ist unser Körper dem Leucin wirklich homolog, so mufs er, in gleicher Weise behandelt, Buttersäure und Propionsäure liefern. Da ferner Leucin aus Valeraldehydammoniak und Blausäure, und aus Thialdin künstlich dargestellt werden kann, wie Versuche von Göfsmann und

*) Ann. der Ch. u. Pharm., LVII, 127.

Limpricht *) gezeigt haben, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs sich unser Körper bei der Einwirkung von Blausäure auf Butyraldehyd-Ammoniak, welches nach Liebig das Hauptproduct der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Leucin ist **), bildet, und dafs man denselben auch künstlich erhalten würde, wenn man Thiobutyraldin $C_{10}H_{11}NS_4$ (Limpricht's Butyraldin ***) mit Silberoxyd erwärmte.

Ich bin gegenwärtig mit Versuchen in dieser Richtung und mit der Gewinnung gröfserer Mengen aus Bauchspeicheldrüse beschäftigt. Sollten meine Bemühungen zu erwünschten und interessanten Resultaten führen, so wird die Mittheilung derselben seiner Zeit Gegenstand einer zweiten Abhandlung sein.

Das Interesse, welches sich an die Auffindung dieses Körpers knüpft, ist vorzugsweise ein theoretisches, insoferne dadurch eine Lücke in der homologen Reihe ausgefüllt wird, der das Leucin angehört. Diese Reihe gestaltet sich nun folgendermafsen :

$C_2H_3NO_4$ . . . .
$C_4H_5NO_4$ = Glycin.
$C_6H_7NO_4$ = Sarkosin, Alanin.
$C_8H_9NO_4$ . . . .
$C_{10}H_{11}NO_4$ = Körper in der Bauchspeicheldrüse.
$C_{12}H_{13}NO_4$ = Leucin.

Leucin und Alanin können durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Valeraldehyd- und Acetaldehyd-Ammoniak künstlich dargestellt werden. Es scheinen sonach die Glieder dieser Reihe überhaupt die entsprechenden Aldehyde in irgend welche Atomgruppen vereinigt zu enthalten, wofür in der

*) Ann. der Ch. u. Pharm., XC, 184; XCIV, 243.

**) Daselbst, LXX, 313.

***) Limpricht : Grundrifs der org. Chemie. Braunschweig 1855, S. 242.

That auch der Umstand spricht, dafs Leucin durch Kali in Baldriansäure, und Alanin in Essigsäure und andere Producte übergeführt werden kann, worunter Wasserstoff, Ammoniak und Cyanwasserstoff. Ist diese Anschauung richtig, so ist die Beziehung dieser Körper zu den flüchtigen Säuren der Formel n $(CH)O_4$ eine sehr einfache, und es entspricht das Leucin der Valeriansäure, unser Körper der Buttersäure, das Glied C_8H_9 etc. der Propionsäure, das Alanin der Essigsäure, das Glycin der Ameisensäure.

Durch die schöne Entdeckung Strecker's *) sind wir ferner in den Stand gesetzt, eine weitere Beziehung dieser Körper zu einer Reihe homologer Säuren anzunehmen, zu welchen die Milchsäure gehört.

Wie Strecker gezeigt hat, erhält man durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Alanin Milchsäure ($C_6H_7NO_4 + NO_3 = C_6H_6O_6 + 2 N + HO$); und in ähnlicher Weise entstehen aus Glycin und Leucin die mit der Milchsäure homologen Säuren : Glycinsäure und Leucinsäure. Diese und die weiter oben erörterten Verhältnisse scheinen auf die so dunkle Bildungsweise der Milchsäure und der flüchtigen Säuren im Organismus einiges Licht zu werfen.

Es ist gegenwärtig nicht möglich zu entscheiden, wie und woraus sich unser Körper in der Bauchspeicheldrüse oder im Organismus überhaupt bildet. Allein wenn es nach den vorliegenden Thatsachen so gut als vollkommen berechtigt scheint, die Bildung des Leucins aus einem Zerfall der Albuminate abzuleiten, so dürfte es kaum gewagter sein, in der Bildung unseres Körpers eine weitere Phase der regressiven Metamorphose der Albuminate zu erblicken, und als wahrscheinlich anzunehmen, dafs es das Leucin sei, welches in selben übergeht. Wie diefs möglicher Weise geschehen könnte,

*) Ann. der Ch. u. Pharm., LXXV, 27.

darüber giebt die Gewinnung von Butyraldehydammoniak aus Leucin, so wie der Umstand, dafs man im neuen Körper die Atomgruppen des Butyraldehyds und des Cyanwasserstoffs oder Formonitrils sich vereinigt denken kann, und dafs in den untersuchten Drüsen, in welchen sich Leucin findet, sich auch die Elemente des Formonitrils als ameisensaures Ammoniak vorfinden, einigen Aufschlufs.

Eben so unentschieden mufs es vorläufig bleiben, ob dieser Körper ein constanter und wesentlicher Bestandtheil der Bauchspeicheldrüse ist, oder ob er nur in gewissen Functionsperioden dieses und anderer Organe aufgefunden wird, und eine bestimmte Phase des in diesen Organen jedenfalls lebhaft vor sich gehenden Zerfalls der Albuminate bezeichnet. Letzteres scheint nicht unwahrscheinlich zu sein.

Merkwürdiger Weise haben auch Frerichs und Städeler *) einmal im Harn neben Tyrosin einen dem letzteren sehr ähnlichen und, wie sie aus einer Stickstoffbestimmung schliefsen, ihm wahrscheinlich *homologen* Körper gefunden. Es spricht diefs um so mehr dafür, dafs neben und mit dem Leucin und Tyrosin diesen Stoffen ähnliche vergesellschaftet vorkommen und sich bilden, als auch Bopp **) bei der Zersetzung der Albuminate durch caustische Alkalien neben Leucin und Tyrosin auf einen krystallisirbaren Körper stiefs, der, mit diesen Stoffen in einigen Eigenschaften übereinstimmend, in anderen sich wesentlich unterschied und möglicherweise ein Homolog des Tyrosins war. Eine Vergleichung der Eigenschaften lehrt, dafs dieser Körper sich auch von unserem Körper wesentlich unterscheidet.

---

*) a. a. O., S. 16.

**) Ann. der Ch. u. Pharm., LXIX, 16 ff.

Hypoxanthin und Harnsäure.

Bei einer Untersuchung der Milzflüssigkeit entdeckte Scherer *) vor einigen Jahren das Hypoxanthin und wies aufserdem in diesem Organe neben anderen Stoffen die Gegenwart der Harnsäure nach.

Es ist mir nicht nur gelungen, die Gegenwart des Hypoxanthins und der Harnsäure in der Milz zu bestätigen, sondern ich habe das Hypoxanthin auch in der Thymus und Thyreoïdea aufgefunden. In der Leber blieb die Gegenwart desselben zweifelhaft, in den übrigen untersuchten Drüsen konnte ich es nicht auffinden.

Wurde die vom Leucin getrennte syrupdicke braune Mutterlauge der Thymus, Thyreoïdea und Milz mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so entwickelte sich der penetrante characteristische Geruch der flüchtigen Fettsäuren und es bildete sich in allen Fällen ein ziemlich reichlicher gelblicher Niederschlag. Derselbe wurde nach dem Auswaschen auf dem Filter mit Kalilauge gekocht, worin er sich zum Theil löste. Der Rückstand bestand aus schwefelsaurem Baryt. Die bräunliche kalische Lösung schied beim Stehen zahlreiche Krystalle von schwefelsaurem Kali ab. Erfolgte keine weitere Ausscheidung von schwefelsaurem Kali, so wurde die Flüssigkeit davon getrennt und mit Salzsäure schwach übersättigt. Hierdurch entstand bei Thymus und Milz ein deutlicher, bei Thyreoïdea (wegen der geringen Menge des Materials) ein sehr geringer Niederschlag. Derselbe wurde abermals in Kalilauge aufgelöst und mit Chlorammoniumlösung versetzt. Es entstand dadurch nur bei der Milz ein gallertiger Niederschlag, der, obgleich gering, doch hinreichend war, um durch die *Murexidprobe* die Gegenwart der *Harnsäure* darin mit aller Sicherheit nachzuweisen.

*) Ann. der Ch. u. Pharm., LXXIII, 328.

Der Nachweis der Harnsäure in anderen Drüsen gelang mir nicht, obgleich ich namentlich bei der Thymus wiederholte Versuche anstellte und mit reichlichen Quantitäten arbeitete. Die vom Chlorammoniumniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft liefs Hypoxanthin zurück, dessen Menge aber zu gering war, um an eine vollständige Reinigung desselben zu denken. Da übrigens das Hypoxanthin von Scherer in der Milz entdeckt wurde, so erschien eine Analyse desselben hier vollkommen überflüssig. Wichtiger wäre es gewesen, aus der Thymus und Thyreoïdea zur Analyse hinreichende Quantitäten dieses Körpers zu erhalten, was mir aber nicht gelang. Die kalische Lösung des durch Salzsäure gefällten Niederschlags aus der Thymusdrüse wurde im Wasserbade zur Trockne abgedampft, mit Ammoniak aufgenommen, abermals abgedampft, wieder in Kali aufgenommen und durch einen Strom von Kohlensäure gefällt. Durch diese Operationen war aber mein Material so zusammengeschwunden, dafs an eine vollständige Analyse nicht gedacht werden konnte. Ueberdiefs war es auch nach diesen Operationen noch nicht rein, denn es war nicht weifs, sondern gelblich, und hinterliefs, auf Platinblech verbrannt, etwas kalihaltige Asche. Die Reaction mit Salpetersäure aber, und die mit Salpetersäure und Kali, die mit diesem aus Thymus erhaltenen Hypoxanthin von meinem damals zufällig in Erlangen anwesenden Collegen Scherer selbst angestellt wurde, gab den Körper in ganz unzweifelhafter Weise als Hypoxanthin zu erkennen.

Auch bei der Thyreoïdea war die Menge des in gleicher Weise erhaltenen Hypoxanthins nur eben hinreichend, um es durch die bekannten Reactionen nachzuweisen. Wurde es in Salpetersäure gelöst und die Lösung abgedampft, so blieb auf dem Platinblech ein intensiv gelber Rückstand, der mit Kali befeuchtet und erwärmt wunderschön purpurviolett wurde.

Flüchtige Säuren der Reihe n (CH)O_4.

Bereits vor längerer Zeit wurde von Scherer *) die Gegenwart flüchtiger Säuren der homologen Reihe n (CH)O_4 im Blute, der Fleischflüssigkeit und der Milz dargethan. Es gelang ihm aus Mangel an Material nicht, ganz reine Resultate bei der Fleischflüssigkeit zu erhalten, allein er glaubte aus seinen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs die Fleischflüssigkeit des Menschen sowohl als der Säugethiere Buttersäure, Essigsäure und Ameisensäure enthalte. In leukämischem Blute dagegen wies er mit aller Bestimmtheit Essigsäure und Ameisensäure und in der Milzflüssigkeit Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nach.

Ich habe bei allen von mir untersuchten Drüsen : der Thymus, Thyreoïdea, Milz, Bauchspeicheldrüse und Leber des Rindes die Gegenwart flüchtiger Säuren beobachtet, die sich durch den penetranten Geruch zu erkennen gaben, den die vom Leucin etc. getrennte Mutterlauge beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte. Dieser Geruch war in allen Fällen ein an Buttersäure erinnernder, jedoch keineswegs reiner. Bei der Destillation der mit verdünnter Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit aus dem Wasserbade ging ein klares Destillat von deutlich saurer Reaction und dem Geruche über, welchen sehr verdünnte Lösungen flüchtiger Säuren der mehrfach erwähnten Reihe gewöhnlich zeigen. Leider war die Menge desselben so gering, dafs ich nur bei der Thymusdrüse, von welcher ich die gröfsten Mengen zur Untersuchung verwandte (168 Stück Kalbsdrüsen), einige weitere Versuche zur näheren Ermittelung der Natur dieser Säuren anstellen konnte. In allen Fällen aber reducirte das Destillat Silbersalze schon in der Kälte, noch stärker aber

*) Ann. der Ch. u. Pharm., LXIX, 196; Verhandl. der phys. med. Gesellsch. zu Würzburg, II, 321 und II, 298.

beim Erwärmen, und die kochendheifs filtrirte, mit Silbersalpeter versetzte Lösung setzte entweder beim Erkalten, oder nach dem Abdampfen Krystalle eines Silbersalzes ab.

Die bei der Thymusdrüse des Kalbes gewonnene Menge des Destillates genügte zu einigen weiteren Versuchen. Ein Theil dieses Destillates wurde mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wodurch ein körniger Niederschlag entstand, der sich schon in der Kälte, noch mehr aber beim Kochen unter Schwärzung reducirte. Die kochendheifs filtrirte Lösung des Silbersalzes setzte beim Erkalten Krystalldrusen aus feinen Nadeln bestehend ab, welche ganz das Ansehen des essigsauren Silberoxydes zeigten. Filtrirt, ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet gaben :

0,274 Grm. derselben 0,176 Grm. metallisches Silber = 64,24 pC.

Das essigsaure Silberoxyd verlangt 64,67 pC. metallisches Silber.

Die zweite Hälfte des Destillates wurde mit Barytwasser gesättigt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die erhaltenen Krystalle wurden zweimal aus Wasser umkrystallisirt, die zuerst anschiefsenden Krystalle entfernt und die zweite Krystallisation bei 100° getrocknet.

0,141 Grm. dieser Krystalle gaben 0,108 kohlensauren Baryt, entsprechend 0,084 Baryt = 59,57 pC. Baryt.

Essigsaurer Baryt enthält nach der Berechnung 60,03 pC. Baryt.

Die von mir in dem Safte der Thymusdrüse des Kalbes aufgefundenen flüchtigen Säuren waren sonach *Ameisensäure* und *Essigsäure*, und zwar war letztere in überwiegender Menge vorhanden. Ob aufser diesen Säuren vielleicht auch noch Spuren von Buttersäure zugegen waren, wie der Geruch des Destillates vermuthen liefs, und vielleicht dadurch die Zahlen des Silberoxydes und des Baryts in den respectiven

Salzen etwas unter die berechneten herabgedrückt wurden, mufs dahingestellt bleiben.

Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure wurde bisher ein einzigesmal im Thierkörper, und zwar in dem flüssigen Inhalte von Hydatidenbälgen der Leber, sonach einem pathologischen Producte, von Heintz *) aufgefunden. Bei der mannigfaltigen Bildungsweise dieser Säure, durch Oxydation und Gährung organischer Verbindungen, ist es zu verwundern, dafs man sie nicht öfter aufgefunden hat, um so mehr, als sich nach Mittheilungen von C. Schmidt **) und nach den Untersuchungen von E. Schunck ***) bei der Umsetzung des Zuckers durch Gährungsvorgänge Bernsteinsäure bildet.

Ich habe in der Thymusdrüse des Kalbes, in der Thyreoïdea und der Milz des Rindes Bernsteinsäure mit aller Bestimmtheit nachgewiesen, und durch Analyse und Atomgewichtsbestimmung, zu deren Ausführung die erhaltenen Mengen hinreichten, jeden Zweifel an der Identität der erhaltenen Säure mit der Bernsteinsäure beseitigt. Der Rückstand von der Destillation der flüchtigen Säuren von Thymusdrüse, Thyreoïdea und Milz so lange mit kleinen Parthieen Aether wiederholt geschüttelt, als der Aether noch etwas aufnahm, was sehr geraume Zeit der Fall war, gab an letzteren die in Aether löslichen vorhandenen Säuren und einen den Aether gelb färbenden Extractivstoff ab.

Bei gelinder Wärme verdunstet hinterliefs die ätherische Lösung einen syrupähnlichen, sehr unangenehm riechenden

---

*) Jena'sche Ann. für Phys. u. Med., I, 180 u. Poggendorff's Ann., LXXX, 114.

**) Liebig's Handwörterb. der Chemie, Bd. III, S. 224.

***) Journal f. pract. Chem., Bd. LXIII, S. 222 ff.

Rückstand, der sich nach 24 stündigem Stehen allmälich mit glänzenden prismatischen Krystallen erfüllte, die zum Theil schon während des Abdampfens in einer Glasschale am Verdunstungsrande sichtbar geworden waren. Diese Krystalle nahmen an Menge nach einigem Stehen mehr und mehr zu, und wurden, als eine weitere Vermehrung derselben nicht mehr beobachtet wurde, von der Mutterlauge, welche, so wie die Krystalle selbst, eine sehr stark saure Reaction zeigte, auf mechanischem Wege getrennt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser, worin sie löslich waren, zeigten sie folgende Charactere :

Stark glänzende, wasserhelle, rhombische Prismen und Nadeln ohne Geruch, aber von säuerlich scharfem Geschmack. Vorsichtig erhitzt schmelzend und zum Theil sublimirend unter Entwicklung im Schlunde kratzender Dämpfe. Löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger, jedoch löslich in Aether. Die Lösungen reagiren energisch sauer und entwickeln aus löslichen Carbonaten Kohlensäure.

Ein Versuch mit Natronkalk und Quecksilberpapier gab sie als stickstofffrei zu erkennen.

Eisenchlorid bewirkte in der genau neutralisirten Lösung sogleich einen blafs gelbrothen Niederschlag, der auch in nicht neutralisirten Lösungen entstand, aber dann allmälich wieder verschwand.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugte einen weifsen, feinpulverigen, sich am Lichte nicht verändernden, in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Wurde etwas der nicht neutralisirten Lösung zu einer Mischung von *Weingeist*, *Ammoniak* und *Chlorbaryumlösung* gebracht, so entstand sogleich ein weifser Niederschlag.

Dieses Verhalten, sowie die Eigenschaften der Krystalle stimmen vollkommen mit der Bernsteinsäure überein, und es

war sonach die Identität dieses Körpers mit Bernsteinsäure im hohen Grade wahrscheinlich.

Die Analyse bestätigte die Voraussetzung.

Dieselbe wurde mit dem Sibersalze angestellt, welches zu diesem Behufe durch Fällen der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung der Säure mittelst salpetersauren Silberoxyds erhalten wurde. Der Silberniederschlag war blendend weifs, feinpulverig, änderte am Lichte seine Farbe nicht, setzte sich gut ab und liefs sich gut auswaschen. Bei 100° C. im Luftbade getrocknet änderte sich sein Gewicht nicht.

Die Menge des Silbersalzes von der Ochsenmilz reichte zu einer vollständigen Analyse hin, von denen der Thyreoïdea und Thymus konnten die Mischungsgewichte genommen werden.

I. 0,343 Grm. Silbersalz, bei 100° C. getrocknet, aus der Ochsenmilz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,181 Grm. Kohlensäure und 0,044 Wasser;

II. 0,264 Grm. desselben Silbersalzes gaben 0,171 metallisches Silber;

III. 0,228 Grm. Silbersalz aus Kalbsthymus gaben 0,1475 metallisches Silber;

IV. 0,045 Grm. Silbersalz aus Thyreoïdea gaben 0,029 Grm. metallisches Silber.

Hiermit stimmen die für das bernsteinsaure Silberoxyd berechneten Zahlen genügend überein:

		berechnet		Milz I.	Thymus II.	Thyreoïdea III.
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	14,46	14,39	—	—
2 „	Wasserstoff	2	1,20	1,42	—	—
4 „	Sauerstoff	32	19,28	19,42	—	—
1 „	Silber	108	65,06	64,77	64,69	64,45
1 Aeq.	bernsteins. Silberoxyd	166	100,00	100,00		

In der Bauchspeicheldrüse, Leber, Nieren und Lunge konnte Bernsteinsäure nicht aufgefunden werden.

Obgleich das Vorkommen der Bernsteinsäure im Organismus nichts an und für sich Unwahrscheinliches darbietet, so entsteht doch im vorliegenden Falle die Frage, ob die von mir gefundene Bernsteinsäure als ein Bestandtheil der Milz, Thymus und Thyreoïdea anzusehen, oder ob sie nicht Educt, sondern Product sei und erst im Laufe der Untersuchung durch die Einwirkung der angewandten Reagentien, oder durch Gährungs- und ähnliche Vorgänge entstand.

Diese Frage ist nicht ohne Weiteres entscheidend zu beantworten, sondern verlangt eine nähere Prüfung. Die bisher beobachteten Bildungsweisen der Bernsteinsäure sind folgende: Oxydation organischer Verbindungen mittelst Salpetersäure, so namentlich der Fette, des Wachses, Wallraths, der Fettsäuren, Faulen asparaginhaltiger Pflanzensäfte und des Asparagins, Gährung des äpfelsauren Kalks, endlich geistige Gährung des Zuckers, wobei die Bernsteinsäure als Nebenproduct aufzutreten scheint. Ob durch Oxydation organischer Verbindungen durch die Luft Bernsteinsäure sich bilden könne, ist unentschieden, denn der von Chevallier (Gmelin, Handb. d. Chem., Bd. V, S. 253) beobachtete Fall ist sehr zweifelhaft. Von allen diesen Bildungsweisen kann in unserem Falle nur die aus Fetten und Zucker in Betracht kommen, denn eine Bildung der Bernsteinsäure aus anderen Stoffen anzunehmen würde eine durch keine Erfahrung gestützte blofse Hypothese sein. Wäre aber die Bernsteinsäure wirklich durch eine Oxydation der in den Auszügen enthaltenen verseiften Fette entstanden, so ist nicht einzusehen, warum sie sich nicht auch in den Auszügen der Leber, Pancreas, Niere und Lunge fand. — Die Bildung der Bernsteinsäure aus Zucker setzt die Gegenwart dieses Körpers voraus. Ich habe aber weder in der Milz, noch in der Thymus, noch endlich in der Thyreoïdea eine Spur von Zucker auffinden können, obgleich ich wiederholt mit aller Sorgfalt und in

ganz frischen Untersuchungsobjecten danach suchte. Dagegen enthält die Leber bekanntlich Zucker, und gerade aus der Leber habe ich bei vollkommen gleicher Behandlung keine Bernsteinsäure gewinnen können. Eine Bildung der Bernsteinsäure aus Fetten oder aus Zucker während meiner Untersuchung erscheint sonach nichts weniger als wahrscheinlich.

Städeler und Cloetta haben, wie ich aus ihren mir in diesen Tagen zugekommenen Abhandlungen ersehe, die interessante Beobachtung gemacht, dafs Milz, Leber, Nieren und Lungen nicht unbedeutende Quantitäten von *Inosit* enthalten. Es wäre nun denkbar, dafs die von mir gefundene Bernsteinsäure aus einer Zersetzung des Inosits hervorgegangen wäre, und diese Anschauung verdient um so mehr Beachtung, als ich weder in Milz, noch Thymus, noch Thyreoïdea Inosit bei meinem Verfahren nachzuweisen vermochte. Abgesehen aber davon, dafs keine Thatsache bekannt ist, die der Annahme einer Bildung der Bernsteinsäure aus Inosit eine Stütze verliehe, wurde die Bernsteinsäure aufser in der Milz auch in der Thymus und Thyreoïdea gefunden, in welch letzteren Organen Städeler und Cloetta, wie es scheint, Inosit nicht gefunden haben, während ich in der Leber, Niere und Lunge, die nach Städeler und Cloetta Inosit enthalten, keine Bernsteinsäure fand.

Fehlen sonach alle Anhaltspuncte für die Annahme der Entstehung der Bernsteinsäure während meiner Untersuchung, so sind anderseits Thatsachen bekannt, die die Bildung der Bernsteinsäure im lebenden Organismus aufser Zweifel setzen. Heintz hat, wie bereits im Eingange dieses Abschnittes erwähnt wurde, diese Säure als einen Bestandtheil der Flüssigkeit von Hydatidenbälgen der Leber nachgewiesen, und zwar unter Umständen, die an eine Bildung derselben während der Untersuchung nicht denken lassen. Ich kann hinzufügen, dafs Herr Dr. W. Müller, Assistenzarzt der hiesigen chirurgischen

Klinik, vor Kurzem in meinem Laboratorium die Gegenwart der Bernsteinsäure in der *Flüssigkeit der Hydrocele* wiederholt constatirt hat.

Auch im lebenden Organismus der Pflanze wurde Bernsteinsäure wiederholt aufgefunden: so im Kraut von Lactuca virosa und sativa, und im Kraut von Artemisia absinthium, und wahrscheinlich war auch die in Semen Cynae und dem Stamme von Morus alba gefundene Säure Bernsteinsäure (Gmelin, Handb., Bd. V, S. 253).

Nach diesen Erwägungen dürfte es wohl gerechtfertigt sein, die Bildung der Bernsteinsäure im Laufe der Untersuchung zu bezweifeln, und vielmehr anzunehmen, dafs diese Säure constant oder in gewissen Functionsphasen ein Bestandtheil der Milz, Thymus und Thyreoïdea sei. Dafs sie in diesem Falle eines der immer zahlreicher sich erweisenden Glieder der regressiven Stoffmetamorphose sein müsse, läfst sich nach allen gegebenen physiologischen und chemischen Daten wohl nicht bezweifeln; aus welchem Körper sie aber zunächst entstehe, ist gegenwärtig auch nicht einmal annähernd zu bestimmen. Es könnte eben so gut sein, dafs sie aus gewissen stickstofffreien Verbindungen durch Oxydationsvorgänge entstände, als es anderseits denkbar wäre, dafs sie aus stickstoffhaltigen Körpern durch Spaltung gebildet würde.

Milchsäure.

Diese Säure ist im Thierorganismus so allgemein verbreitet, dafs ihre Gegenwart in den von mir untersuchten Drüsen um so mehr von vorneherein vorausgesetzt werden konnte, als sie bereits früher von v. Bibra in der Leber *) und von Scherer in der Milz nachgewiesen wurde.

*) Chem. Fragmente über die Leber und die Galle. Braunschweig 1849, S. 36.

In der That habe ich sie in allen von mir näher untersuchten Drüsen: der Thymus, Thyreoïdea, Pancreas, Milz und Leber ohne Schwierigkeit nachweisen können; jedoch war sie in selben keineswegs reichlich, sondern vielmehr in sehr kleinen Mengen enthalten. Verhältnifsmäfsig noch am Meisten fand ich in der Thymus, bei weitem am Wenigsten in der Bauchspeicheldrüse. Dem entsprechend war auch die Methode zu ihrer Ermittelung eine verschiedene.

Aus der Thymusdrüse habe ich die Milchsäure auf die von Liebig angegebene Weise erhalten. Die vom Leucin etc. abfiltrirte Mutterlauge wurde mit verdünnter Schwefelsäure, und hierauf mit dem 3- bis 4fachen Volumen Alkohol versetzt. Die vom ausgeschiedenen schwefelsauren Kali getrennte Flüssigkeit wurde so lange mit Aether vermischt, bis keine Trübung mehr entstand, die Lösung von dem Absatze getrennt und im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abgedampft. Hierauf wurde abermals mit Alkohol und Aether behandelt, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Kalkmilch gekocht, filtrirt, und das Filtrat an einem mäfsig warmen Orte stehen gelassen. Der sich allmälich ausscheidende milchsaure Kalk wurde durch Behandlung mit Knochenkohle und Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten.

I. 0,253 Grm. dieses milchsauren Kalkes verloren bei 100° C. vollständig getrocknet 0,074 Wasser = 29,25%;

II. 0,179 Grm. entwässerter milchsaurer Kalk gaben 0,082 kohlensaure Kalkerde = 25,63% Kalkerde = 18,16% für krystallisirtes Salz.

Die für den milchsauren Kalk mit 5 Aeq. Krystallwasser berechneten Zahlen sind folgende :

		berechnet	gefunden
1 Aeq. Milchsäure	81	52,59	52,59
1 „ Kalkerde	28	18,18	18,16
5 „ Wasser	45	29,23	29,25
1 Aeq. milchs. Kalk	154	100,00	100,00

Da mir einige Vorversuche die Ueberzeugung gaben, dafs in Milz, Thyreoïdea und Bauchspeicheldrüse nur sehr geringe Mengen von Milchsäure vorkommen, so schlug ich zu ihrem Nachweise das jüngst von Scherer *) zur Entdeckung kleiner Mengen Milchsäure angegebene Verfahren ein, nachdem ich mich von der Trefflichkeit desselben zur Genüge überzeugt hatte. In der That gelang es mir mittelst dieser Methode, aus höchstens 1½ Unzen pyämischen Blutes eine zur näheren Untersuchung genügende Menge von milchsaurem Kalk darzustellen.

Der Rückstand von der Destillation der flüchtigen Säuren wurde mit dem mehrfachen Volumen starken Alkohols versetzt und einige Tage stehen gelassen. Die mittlerweile ausgeschiedenen schwefelsauren Alkalien wurden entfernt und die alkoholische Flüssigkeit unter Zusatz von Kalkmilch abgedampft. Hierauf wurde vom überschüssigen Kalk und schwefelsauren Kalk noch warm abfiltrirt, in das Filtrat ein Strom von Kohlensäure geleitet, vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalk abermals abfiltrirt, abgedampft, mit starkem Alkohol erwärmt, vom harzigen Niederschlag abgegossen, und die klare Flüssigkeit in einem verschliefsbaren Gefäfse mit kleinen Parthieen Aethers versetzt. In allen Fällen schied sich hierbei milchsaurer Kalk aus, der durch seinen Habitus, seine characteristische Krystallform unter dem Mikroscop, seine Löslichkeitsverhältnisse und in einem Falle durch seine Ueberführung in das nicht minder characteristische Zinksalz mit genügender Sicherheit erkannt werden konnte.

Auch aus der durch Schütteln des Destillationsrückstandes der flüchtigen Säuren mit Aether erhaltenen ätherischen Lösung habe ich nach dem Verdampfen des Aethers und nach der Ausscheidung der Bernsteinsäure, wo selbe vorhanden

*) Verhandl. der phys. med. Gesellsch. zu Würzburg.

Kali und Chlornatrium über, welche allmälich beim Umkrystallisiren des Leucins aus Weingeist zum Theil ausgeschieden werden, zum Theil aber in der Mutterlauge verbleiben. Der Rückstand enthält abermals kohlensauren Baryt, phosphorsaure Bittererde und geringe Mengen von Chlornatrium.

Wird der wässerige Auszug der Thymusdrüse des Kalbes eingeäschert, so bleibt eine sehr schwer weifs zu brennende Asche zurück, welche sich beinahe vollständig in Wasser löst und sehr viel Kali, Phosphorsäure als Pyrophosphorsäure, ferner Chlor, Natron nebst kaum erwähnenswerthen Spuren von Bittererde und Schwefelsäure, aufserdem aber keine weiteren Bestandtheile enthält. In einem Versuche war das Verhältnifs des Kalis zum Natron 2,18 : 0,60, es betrug sonach die Menge des Kalis das $3^1/_2$ fache von derjenigen des Natrons. In einem zweiten Versuche wurden auf 9,95 Kali 3,21 Natron gefunden, sonach ein dem vorigen sehr ähnliches Verhältnifs. Die Mengen der Phosphorsäure ferner verhielten sich zu denen des Chlors in der Asche des Thymusdrüsen-Extracts in einem Versuche wie 28,26 : 14,34, es betrug sonach die Menge der Phosphorsäure nahezu das Doppelte von der des Chlors. Die Schwefelsäure war kaum bestimmbar; sie betrug in einem Versuche auf 100 Theile kohlefreier Asche berechnet 0,09 Gewichtstheile für die Asche der ganzen Thymusdrüse. Der Gehalt der Thymus an Kalkerde ist im Ganzen nicht sehr bedeutend, er betrug in einem Falle 1,95% der gesammten Asche, die Bittererde dagegen in demselben Falle 3,21% der Asche; es ist sonach das Verhältnifs des Kalks zur Bittererde ein ähnliches wie in der Fleischasche, in welcher die Menge der Bittererde jene des Kalks ebenfalls überwiegt.

Die Phosphorsäure endlich ist in der Thymusdrüse nicht in der Form dreibasischer, sondern in jener zwei- und einbasischer Salze enthalten.

Aufser den in vorstehenden Zeilen erwähnten Stoffen habe ich im Laufe meiner Untersuchung keine weiteren wohlcharacterisirten auffinden können. Trotz aller Sorgfalt gelang es mir nicht, in irgend einer der untersuchten Drüsen Kreatin und Kreatinin nachzuweisen. Eben so wenig fand ich Zucker (mit Ausnahme der Leber), Inosit, Harnstoff, Glycin und Inosinsäure.

Seither aber wurde Inosit in Milz, Leber, Nieren und Lunge in erheblichen Mengen von Städeler und Cloetta gefunden. Ich bin aufser Stande anzugeben, was der Grund meines negativen Resultates ist. Möglicherweise war er in meiner Untersuchung zersetzt worden.

Schlufsfolgerungen.

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen :

1) Die sogenannten Blutgefäfsdrüsen : Thymus, Thyreoïdea und Milz, sowie Leber und Bauchspeicheldrüse enthalten mehr oder minder erhebliche Mengen von *Leucin*. Es ergiebt sich hieraus um so mehr eine allgemeine Verbreitung dieses Stoffes im Drüsensysteme, als derselbe seither aufser den genannten Drüsen von Frerichs, Städeler und Cloetta auch in den Speicheldrüsen, den Lymphdrüsen, der Lunge und dem Gehirn nachgewiesen wurde. Bei Weitem die gröfsten Mengen des Leucins finden sich in der Bauchspeicheldrüse, womit die Beobachtungen Virchow's, Frerichs' und Städeler's übereinstimmen.

2) Das *Tyrosin* ist kein constanter Begleiter des Leucins im Organismus. Ich habe dasselbe nur einmal in der Bauchspeicheldrüse auffinden können. Es scheint, wie die Beobachtungen von Frerichs und Städeler lehren, unter Umständen häufiger auftreten zu können, aber auch von ihnen wurde es nicht constant neben Leucin gefunden, und es scheinen

sonach hier ähnliche Verhältnisse obzuwalten, wie bei der Gewinnung des Tyrosins neben dem Leucin durch Behandlung der Albuminate mit caustischen Alkalien, wo es von der Dauer dieser Behandlung hauptsächlich abhängt, ob man neben Leucin Tyrosin erhält, da durch eine weiter gehende Zersetzung das Tyrosin zerstört wird.

3) In der Milz ist neben dem Leucin wahrscheinlich ein diesem homologer Körper und ein anderer enthalten, dessen Stickstoffgehalt 9,09% sehr nahe mit demjenigen übereinstimmt, welchen Frerichs und Städeler für einen von ihnen im Harn aufgefundenen krystallisirten und dem Tyrosin sehr ähnlichen Körper, den sie dem Tyrosin homolog glauben, gefunden haben : 8,83%.

4) In der Bauchspeicheldrüse des Ochsen findet sich *ein dem Leucin homologer und ihm sehr ähnlicher Körper* von der Formel : $C_{10}H_{11}NO_4$ in ziemlich erheblicher Menge. Ob derselbe ein constanter Bestandtheil dieser Drüse ist, oder nur unter gewissen Bedingungen in selber auftritt, konnte bisher nicht ermittelt werden. Aus meinen Beobachtungen und jenen der vorgenannten Forscher scheint sich zu ergeben, dafs sowohl Leucin als Tyrosin mit ihren homologen Körpern gerne vergesellschaftet vorkommen.

5) Scherer's *Hypoxanthin* wurde aufser der Milz auch in Thymus und Thyreoïdea mit aller Sicherheit nachgewiesen, die *Harnsäure* dagegen mit Ausnahme der Milz in allen übrigen untersuchten Drüsen vergeblich gesucht.

6) In allen untersuchten Drüsen waren *flüchtige Säuren* von der Formel n (CH)O_4 enthalten. In der Thymusdrüse wurde vorzugsweise *Ameisensäure* und *Essigsäure*, letztere in überwiegender Menge, gefunden.

7) In der Thymusdrüse des Kalbes, der Milz und Schilddrüse des Ochsen wurde *Bernsteinsäure* nachgewiesen,

dagegen in Leber, Pancreas, Nieren und Lunge diese Säure vergeblich gesucht.

8) Alle untersuchten Drüsen enthalten *Milchsäure* in geringer Menge.

9) Die *unorganischen Bestandtheile* der Thymusdrüse des Kalbes bestehen ihrer bei weitem gröfsten Menge nach aus phosphorsauren und Chlor-Alkalien. Die Menge des Kalis beträgt ungefähr das Dreifache von jener des Natrons, jene der Phosphorsäure etwa das Doppelte von jener des Chlors. Die Menge der Bittererde überwiegt jene des Kalkes; Schwefelsäure ist in der Thymusdrüse nur in höchst geringer Menge spurenweise enthalten. Diese Verhältnisse stimmen sehr mit denjenigen der Fleischasche überein.

10) Kreatin, Kreatinin, Inosit, Zucker, Harnstoff, Glycin und Inosinsäure konnten von mir in den untersuchten Drüsen *nicht* nachgewiesen werden.

Gehen wir an die physiologische Verwerthung dieser Ergebnisse, so kommen wir sehr bald zu dem Schlusse, dafs dieselben wohl geeignet sind, in das so dunkle Gebiet der Stoffmetamorphose einen Lichtstrahl zu werfen, dafs aber durch diesen Strahl das von ihm nicht getroffene Dunkel nur um so schärfer hervortritt. In der That läfst sich der physiologische Gewinn, der gegenwärtig aus der Verwerthung obiger Thatsachen gezogen werden kann, in wenigen Worten zusammenfassen, und es erscheinen durch ihn wohl Beiträge zur Lösung einzelner Fragen geliefert, viel mehr aber neue Fragen angeregt.

Mit Bestimmtheit scheint aus den Beobachtungen von Frerichs und Städeler und den meinigen hervorzugehen, dafs der in dem Muskelgewebe stattfindende Stoffwechsel ein von dem im Drüsensysteme der vegetativen Sphäre wesentlich verschiedener ist, denn nur so läfst es sich erklären, warum in den Drüsensäften gerade die wesentlichen Bestandtheile

der Fleischflüssigkeit: Kreatin, Kreatinin und Inosinsäure fehlen, während anderseits in der Fleischflüssigkeit sich weder Leucin noch Tyrosin vorfinden. Da wir ferner Gründe genug haben, anzunehmen, dafs Leucin, Tyrosin und diesen homologe Körper aus den Albuminaten stammen, indem wir diese Stoffe auch künstlich durch Gährung und Fäulnifs ebensowohl wie durch Behandlung mit Säuren und Alkalien aus den Albuminaten darstellen können, so liegt der Schlufs nicht ferne, dafs in denjenigen Organen, in welchen sich diese Stoffe in reichlicherer Menge vorfinden, ein rascher Zerfall, ein energischer Umsatz der Albuminate stattfinden, und dafs die Spaltung der Albuminate im Organismus eine ähnliche sein müsse, wie diejenige, welche wir durch chemische Agentien bewirken. Es ist ferner klar, dafs wenn die Albuminate in diesen Organen sich wirklich in der gedachten Weise umsetzen, sich neben dem Leucin auch andere Stoffe werden finden müssen, die theils unmittelbar und neben Leucin und Tyrosin aus den Albuminaten entstehen, theils als secundäre Umsatzproducte des Leucins und Tyrosins anzusehen sein werden. Hieraus möchte es sich erklären, warum wir neben dem Leucin auch stets solche Stoffe finden, welche wir aus Leucin sehr leicht auch künstlich erhalten können: die flüchtigen Säuren, und hieraus könnte sich das Auftreten von Inosit, welches Cloetta beobachtete, das Auftreten von Bernsteinsäure, von Hypoxanthin und Harnsäure erklären, wenn wir im Besitze einiger Factoren wären, die uns leider noch fehlen: der genauen Kenntnifs der Constitution des Tyrosins, des Inosits und der Albuminate selbst. So lange uns aber namentlich letztere fehlt, dürfen wir nicht daran denken, eine positive Deutung der Erscheinungen des Stoffwechsels geben zu wollen, und erscheint es geradezu unmöglich, den Schlüssel für das Vorkommen des Hypoxanthins, der Harnsäure, des Inosits und der Bernsteinsäure neben

Leucin zu finden. Ob und inwieferne endlich Leucin, Tyrosin und Inosit zur Gallenbildung verwendet werden können, eine mögliche Beziehung dieser Körper, auf welche hingewiesen zu haben Frerichs und Städeler das Verdienst haben, läfst sich ohne obige und noch einige andere Prämissen ebenfalls nicht entscheiden. Da das Glycin ein Glied der Leucinreihe ist und als Paarling eines wesentlichen Gallenbestandtheils, der Glycocholsäure, betrachtet werden mufs, so wäre ein allmälicher Uebergang des Leucins in Glycin und sonach einen näheren Gallenbestandtheil um so denkbarer, als in dem Gliede $C_{10}H_{11}NO_4$ der Reihe, im Pancreas, ein Körper aufgefunden ist, der, wenngleich nicht unmittelbar, den Uebergang zu Glycin vermitteln könnte, indem er zwischen Leucin und Glycin steht. Alle diese Fragen aber sind physiologische und werden daher nur dann gelöst werden, wenn sich der Physiologe mit dem Chemiker verbindet, oder wenn die Zeit gekommen sein wird, wo der Physiologe auch die Waffen der Chemie zu handhaben gelernt haben wird.

Die Fragen, die durch die bisherigen Ergebnisse der Untersuchung drüsiger Organe angeregt werden, sind zahlreich, zum grofsen Theile aber bereits in obigen Zeilen angedeutet. Sie alle führen am Ende zur Cardinalfrage: welche ist die Constitution der Albuminate?

Bei allen Versuchen, die Vorgänge des Stoffwechsels zu deuten und näher zu verfolgen, wird man immer und so lange auf diese Frage zurückkommen, bis sie gelöst sein wird. Die Gallenbildung und die Constitution der Albuminate, sie sind der Schlüssel zum ganzen Stoffwechsel, sie enthalten sicherlich den ganzen Chemismus desselben.

Erlangen, im December 1855.

Ueber einige Bestandtheile des Opiums;
nach Th. Anderson.

Den früher in diesen Annalen *) mitgetheilten Untersuchungen Anderson's über einige Bestandtheile des Opiums schliefsen sich folgende weitere Resultate **) an, welche vorzugsweise das Meconin, seine Identität mit Opianyl und verschiedene Substitutionsproducte dieser Substanz betreffen.

Meconin. — Die Mutterlauge, aus welcher das Narceïn auskrystallisirt war ***), schied nach dem Concentriren bei ruhigem Stehen nur körnige Krystalle von Chlorammonium ab. Zur Darstellung des Meconins aus dieser Flüssigkeit verfuhr Anderson in folgender Weise. Die Flüssigkeit wurde in grofsen Flaschen mit etwa ¼ ihres Volums an Aether gemischt, nach dichtem Verschlufs der Flaschen dieselben an einem etwa 26° warmen Platz unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, die ätherische Schichte dann getrennt, und dieses Verfahren mehrmals mit frischem Aether wiederholt. Die Auszüge mit den ersten Portionen Aether hinterliefsen nach dem Abdestilliren des Aethers einen braunen syrupartigen Rückstand, in welchem sich auch nach mehrtägigem Stehen keine Krystalle ausschieden; die Auszüge mit den späteren Portionen Aether hinterliefsen manchmal Rückstände, in welchen sich bei ruhigem Stehen Krystalle bildeten. Auf Zusatz von Wasser zu diesen Rückständen schied sich eine zähe terpentinartige Substanz ab, welche sich auf Zusatz von etwas Salzsäure theilweise löste, während das ungelöst

*) LXXXVI, 179; XCIV, 235.

**) Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXI, Part 1, p. 204.

***) Vgl. diese Annalen LXXXVI, 181 f.

Bleibende zu einem dunkelgrauen krystallinischen Pulver wurde. Letzteres war unreines Meconin; in der salzsauren Lösung war Papaverin enthalten. Das Meconin wurde durch Lösen in siedendem Wasser von einer geringen Menge eines indifferenten harzartigen Körpers getrennt; es schied sich bei dem Erkalten der Lösung in gelblichen nadelförmigen Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle weiter gereinigt wurden.

Reines Meconin krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in glänzenden weifsen Nadeln. Es löst sich in dem 22fachen Gewicht siedenden Wassers, in dem 700fachen Gewicht Wassers von 15°,5. Auch in Alkohol und in Aether ist es löslich. Es schmeckt bitter. Im trockenen Zustand schmilzt es bei 110° C., unter Wasser bei 77°; bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich ohne Rückstand und sublimirt es zu schönen Krystallen. Es scheint in alkalischen Flüssigkeiten nicht löslicher zu sein als in Wasser. Es geht mit Metalloxyden keine Verbindungen ein; durch basisch-essigsaures Bleioxyd wird es nicht gefällt. Anderson's Analysen des Meconins stimmen mit denen von Couerbe*) und Regnault**), wenn diese nach den neueren Atomgewichten umgerechnet werden, nahe überein, und führen zu der Formel $C_{10}H_5O_4$ oder $C_{20}H_{10}O_8$, welche letztere Anderson auch für das bei Einwirkung von Salpetersäure auf Narcotin sich bildende Opianyl ***) gefunden hatte. Seine Resultate für das Meconin sind :

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	61,40	61,50	61,85	C_{20}	120
Wasserstoff	5,12	5,13	5,15	H_{10}	10
Sauerstoff	33,48	33,37	33,00	O_8	64
	100,00	100,00	100,00		194.

*) Diese Annalen XVII, 167.

**) Daselbst XXIX, 314.

***) Daselbst LXXXVI, 191.

Auch bezüglich der Eigenschaften erweisen sich Meconin und Opianyl als identisch. Schwefelsäure bildet auch mit dem ersteren in der Kälte eine farblose Lösung, die bei dem Erwärmen intensive Purpurfarbe annimmt; bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung tritt braune Färbung und Ausscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags ein, welcher sich in Alkalien mit rother Farbe löst. — Unter den beiden dieser Substanz beigelegten Namen giebt Anderson der Bezeichnung Opianyl den Vorzug.

Einwirkung der Salpetersäure auf Opianyl. — Das Opianyl löst sich reichlich in kalter concentrirter Salpetersäure; bei dem Erhitzen entwickeln sich einige rothe Dämpfe. Bei dem Verdünnen dieser Lösung mit Wasser scheiden sich voluminöse Krystalle aus, die durch Waschen und Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist rein erhalten werden. Das auf diese Art dargestellte *Nitropianyl* bildet weifse Nadeln und Prismen. Es löst sich nur wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem; viel leichter löslich ist es in siedendem Alkohol; es löst sich auch in Aether. Alle diese Lösungen sind farblos und verhalten sich neutral gegen Reagenspapiere. Das Nitropianyl schmilzt bei 160° C. zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In kleinen Mengen auf Platinblech erhitzt verflüchtigt es sich fast ohne Zersetzung und hinterläfst es nur einen geringen kohligen Rückstand; aber bei dem Erhitzen in einem Glasröhrchen zersetzt es sich plötzlich, unter Hinterlassung eines voluminösen und porösen kohligen Rückstands. Es wird nicht durch Metallsalze gefällt. Es löst sich in kalter Kali- oder Ammoniaklösung nicht reichlicher als in reinem Wasser; bei dem Kochen aber löst es sich in gröfserer Menge und unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei dem Abkühlen oder auf Zusatz von Salzsäure Nichts abscheidet. Es ist unlöslich in Salzsäure; es löst sich

in kalter concentrirter Salpetersäure und scheidet sich bei dem Verdünnen der Lösung in krystallinischen Flocken ab. Die Krystalle des Nitropianyls färben sich bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure sogleich gelb, und bei dem Erwärmen lösen sie sich zu einer rothen Flüssigkeit. Die Zusammensetzung des Nitropianyls ist $C_{20}H_9(NO_4)O_8$, welche Formel auch von Couerbe seiner Untersalpetermeconsäure beigelegt wurde, welche übrigens von Anderson's Nitropianyl in einigen Eigenschaften abweicht und auch von Anderson nach dem von Couerbe angegebenen Verfahren nicht erhalten wurde. — Für das Nitropianyl erhielt Anderson:

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	50,11	50,20	C_{20}	120
Wasserstoff	3,92	3,76	H_9	9
Stickstoff	—	5,85	N	14
Sauerstoff	—	40,19	O_{12}	96
		100,00		239.

Einwirkung des Chlors auf Opianyl. — Bei dem Einleiten von Chlorgas in eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Opianyl scheiden sich bald Krystalle von *Chloropianyl* in reichlicher Menge aus; diese Verbindung läfst sich auch darstellen, indem man trockenes Chlorgas über geschmolzenes Opianyl leitet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt bildet das Chloropianyl farblose Nadeln, welche sich kaum in kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem Wasser, reichlicher in Alkohol und in Aether lösen. Alkalische Flüssigkeiten lösen nicht mehr davon auf, als Wasser, und entziehen ihm kein Chlor; Salpetersäure löst es mit rother Färbung und zersetzt es bei dem Erhitzen; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte, und die Lösung färbt sich bei dem Erhitzen grünlich-blau und scheidet dann auf Zusatz von Wasser braune, in Alkalien mit rother Farbe lösliche

Flocken aus. Das Chloropianyl schmilzt bei 175° C. und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Die Eigenschaften des Chloropianyls sind dieselben, mag es aus Opianyl, das aus Narcotin dargestellt war, oder aus Opianyl, das aus Opium direct dargestellt war (s. g. Meconin), bereitet sein. Seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_9ClO_8$:

	Gefunden			Berechnet		
Kohlenstoff	52,40	52,35	52,60	52,51	C_{20}	120
Wasserstoff	4,32	4,21	4,20	3,93	H_9	9
Chlor	15,17	—	—	15,53	Cl	35,5
Sauerstoff	28,11	—	—	28,03	O_8	64
	100,00			100,00		228,5.

Couerbe hatte als Product der Einwirkung von Chlor auf Meconin eine harzartige Substanz beschrieben, von welcher Anderson glaubt, dafs sie zweifach-gechlortes Opianyl gewesen sei.

Einwirkung von Brom auf Opianyl. — Bei allmäligem Zusatz von Bromwasser zu einer wässerigen Lösung von Opianyl scheiden sich Krystalle von *Bromopianyl* aus, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt werden. Die Verbindung bildet dann farblose Nadeln, die in Wasser nur wenig, in Alkohol und in Aether reichlicher löslich sind. Das Bromopianyl schmilzt bei 167° C.; es verhält sich dem Chloropianyl ganz ähnlich. Seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_9BrO_8$:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	43,81	43,95	C_{20}	120
Wasserstoff	3,40	3,29	H_9	9
Brom	29,21	29,30	Br	80
Sauerstoff	23,58	23,46	O_8	64
	100,00	100,00		273.

Einwirkung des Chlorjods auf Opianyl. — Jod wirkt weder in alkoholischer Lösung noch in fester Form auf

Opianyl ein. Ein jodhaltiges Substitutionsproduct des letzteren läfst sich indessen erhalten, wenn man Chlorjod zu einer wässerigen Lösung von Opianyl setzt, und die Flüssigkeit während einiger Tage an einem warmen Orte stehen läfst, wo sich lange Krystalle, die durch etwas zugleich abgeschiedenes freies Jod verunreinigt sind, bilden. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bildet das *Jodopianyl* farblose Nadeln, die in Wasser kaum, in Alkohol und in Aether reichlicher löslich sind. Es schmilzt bei 112° C. zu einer zuerst farblosen, dann sich bräunenden Flüssigkeit und wird bei stärkerem Erhitzen unter Verflüchtigung von Jod zersetzt. Auch Salpetersäure zersetzt es unter Ausscheidung von Jod. Schwefelsäure löst es auf; die Lösung färbt sich bei dem Erhitzen dunkel. Seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_9JO_8$:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	37,16	37,48	C_{20}	120
Wasserstoff	2,96	2,81	H_9	9
Jod	39,48	39,70	J	127,1
Sauerstoff	20,40	20,01	O_8	64
	100,00	100,00		320,1.

Einwirkung von Schwefelsäure und Bleihyperoxyd auf Opianyl. — Bei gelinder Erwärmung von Opianyl mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure und eine amorphe Substanz bleibt in Lösung. Durch Mangel an Material wurde Anderson verhindert, diese Reaction genauer zu untersuchen; er hatte gehofft, unter den Oxydationsproducten des Opianyls die Opiansäure und die Hemipinsäure aufzufinden.

Anderson macht noch auf die Wichtigkeit aufmerksam, welche der Nachweis der Identität für das im Opium fertig gebildete Meconin und das aus Narcotin künstlich

dargestellte Opianyl hat; er glaubt darin einen Ausgangspunkt für die Erkenntnifs des Zusammenhangs sehen zu dürfen, in welchem die verschiedenen Bestandtheile des Opiums zu einander stehen. Er erinnert an die schon länger gehegte Ansicht, dafs neben einander vorkommende Bestandtheile derselben Pflanzen etwas Gemeinsames in ihrer Zusammensetzung oder Entstehung haben können und manchmal eine gewisse Aehnlichkeit in ihren chemischen Formeln zeigen. So hat man Chinin und Cinchonin, als nur in dem Gehalt an Sauerstoffäquivalenten differirend, mit zwei verschiedenen Oxydationsstufen eines Metalls verglichen; so von den zwei Basen, die im Samen von *Pegalum harmala* vorkommen, die eine durch Oxydationsmittel in die andere umgewandelt. Er erinnert an mehrere Fälle, wo die Formeln zweier Basen in Beziehung auf den Gehalt an mehreren Bestandtheilen übereinstimmen. Morphin $C_{34}H_{19}NO_6$ und Codeïn $C_{36}H_{21}NO_6$ differiren um C_2H_2, wie zwei homologe Substanzen, obgleich sie nicht den Grad von Aehnlichkeit in den Eigenschaften darbieten, welcher sich sonst bei homologen Verbindungen findet. Thebaïn $C_{38}H_{21}NO_6$ und Codeïn $C_{36}H_{21}NO_6$ differiren um 2 C, Thebaïn $C_{38}H_{21}NO_6$ und Papaverin $C_{40}H_{21}NO_8$ um C_2O_2, Narceïn $C_{46}H_{29}NO_{18}$ und Narcotin $C_{46}H_{25}NO_{14}$ um 4 HO.

Anderson hatte schon früher *) darauf aufmerksam gemacht, dafs das Narcotin als eine Verbindung von Cotarnin und einem als *Opianylwasserstoff* bezeichneten Körper betrachtet werden könne. Er hält es für möglich, dafs das von Hinterberger **) untersuchte Opianin eine ähnliche Constitution habe, und dafs man die Analysen des letzteren auf die Formel $C_{66}H_{37}NO_{22}$ deuten könne. Dann ergeben

---

*) Diese Annalen LXXXVI, 192.

**) Diese Annalen LXXVII, 207; LXXXII, 320. Anderson hält die Angabe des Stickstoffgehalts des Opianins in der ersteren Mittheilung für die richtigere.

sich folgende Beziehungen zwischen dem Opianin, Narcotin und Narcogenin:

			Cotarnin		Opianylwasserstoff
Opianin	$C_{66}H_{37}NO_{22}$	=	$C_{26}H_{13}NO_6$	+	$2\,C_{20}H_{12}O_8$
Narcotin	$C_{46}H_{25}NO_{14}$	=	$C_{26}H_{13}NO_6$	+	$C_{20}H_{12}O_8$
Narcogenin	$2\,(C_{36}H_{19}NO_{10})$	=	$2\,(C_{26}H_{13}NO_6)$	+	$C_{20}H_{12}O_8$,

Anderson erwähnt noch einer merkwürdigen Thatsache, welche bei der Untersuchung der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Opiansäure beobachtet wurde. Es bildet sich hierbei ein wahrer Farbstoff, welcher mit Eisen- und Thonerdebeizen alle Farben giebt, die man bei Anwendung von Krapp hervorbringt. Da das Alizarin $C_{20}H_6O_6$ von der Opiansäure sich nur um den Gehalt an den Elementen von 4 Aeq. Wasser unterscheidet, so betrachtet es Anderson nicht als unmöglich, dafs der neue Farbstoff mit Alizarin identisch sei. Er behält sich diesen Gegenstand und die genauere Angabe einiger andern bei seinen Untersuchungen gewonnenen Resultate für eine spätere Mittheilung vor.

Auffindung des Jods in Mineralquellen;

von *Justus Liebig.*

Bei Gelegenheit der Aufsuchung des Jods in Sool-Mutterlaugen, namentlich der Kissinger Mineralquellen, versuchte ich die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Reaction zu erhöhen durch Anwendung von Jodsäure oder jodsaurem Alkali. Wenn man in der That zu einer Flüssigkeit, deren Gehalt an Jodmetall so gering ist, dafs man durch Stärkemehl und Salpetersäure keine deutliche blaue Farbe mehr erhält, eine sehr geringe Menge jodsaures Alkali und dann verdünnte Schwefelsäure oder besser Salzsäure zusetzt, so erhält man eine weit stärkere Reaction; indem Jodwasserstoffsäure auf der einen

und Jodsäure auf der andern Seite abgeschieden werden, die sich gegenseitig in Wasser und Jod umsetzen, wird die abgeschiedene Jodmenge durch das Jod der zersetzten Jodsäure um etwas vergröſsert. Weder ein Gemisch von Jodsäure mit Salzsäure, noch von Jodkalium mit derselben Säure färben, wie bekannt, das Stärkemehl.

Als ich bei einem dieser Versuche die Mutterlauge zuerst mit Stärkekleister und Salzsäure vermischte, um nachderhand Jodsäure hinzuzusetzen, bemerkte ich, daſs die mit Stärke versetzte Mutterlauge, mit Salzsäure allein, eine schönere oder mindestens eben so starke blaue Farbe gab, als nach irgend einer der bekannten Methoden, mit Chlorwasser, Untersalpetersäure u. s. w. erhalten werden kann. Das Wasser der Adelheidquelle, die Mutterlauge der Reichenhaller Soole und überhaupt alle jodhaltigen Wasser, die ich untersuchen konnte, verhielten sich auf ganz gleiche Weise; sie gaben mit Stärkekleister nach dem Zusatz von reiner chlor- und eisenfreier Salzsäure eine eben so deutliche Reaction, als wie man mit andern sehr feinen Reagentien nur erhalten kann. Die nämliche Salzsäure giebt mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister nicht die mindeste Färbung, und es muſs demnach in diesen Wassern irgend ein Körper vorhanden sein, welcher aus der in Freiheit gesetzten Jodwasserstoffsäure oder dem Jodmetall bei Zusatz einer Mineralsäure das Jod frei macht. Das nächste, an was man in dieser Beziehung denken kann, ist das Vorhandensein von salpetersauren Salzen, die ich in der That in diesen Wassern und in manchen in verhältniſsmäſsig groſsen Mengen aufgefunden habe; ich bin übrigens nicht gewiſs, ob die Ursache der Reaction lediglich auf der Anwesenheit von salpetersauren Salzen beruht, indem ich mit Mischungen von diesen Salzen mit Jodkalium bei Zusatz von Stärkekleister und Salzsäure bei weitem nicht so empfindliche Reactionen, als mit den genannten Mutterlaugen erhielt,

obwohl diese weit weniger Jod in der Form von Jodmetallen enthielten, als ich in meinen Gegenversuchen anwandte. Die Mutterlaugen fanden sich frei von Eisenoxydsalzen, welche zur Reaction Veranlassung hätten geben können.

Zur Kenntnifs der Manganoxydsalze;

von *L. Carius*,
Privatdocent in Heidelberg.

Die Angaben der Lehrbücher über schwefelsaures Manganoxyd sind sehr mangelhaft und ungenau, so dafs es überhaupt wahrscheinlich ist, dafs dieses Salz früher noch nie, wenigstens nicht rein dargestellt worden ist. Die ausführlichste Beschreibung desselben giebt Berzelius *), doch ist auch diese wenig genau. Nach ihm soll man eine rothe Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd erhalten, wenn man fein zertheilten Braunstein mit kalter Schwefelsäure digerirt. Eine Analyse ist nicht angeführt.

Eine zweite Angabe über das schwefelsaure Manganoxyd findet sich in Graham-Otto's Lehrbuch **).

Es wird daselbst erwähnt, dafs man bei Erwärmung von Manganoxyd oder Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure einen grünen pulverigen Körper erhalte, welcher wasserfreies schwefelsaures Manganoxyd zu sein scheine. Derselbe soll sich bei Zusatz von wenig Wasser mit rother Farbe lösen. Ich werde nachher zeigen, dafs der grüne Körper allerdings schwefelsaures Manganoxyd ist, dafs aber die rothe Lösung aufser diesem Salz noch schwefelsaures Manganoxydul enthalten haben mufs.

---

*) Berzelius Lehrbuch, 5. Aufl., Bd. III, S. 545.

**) Graham-Otto's Lehrb., 2. Aufl., Bd. II, zweite Hälfte, S. 462.

Als ich zu einem andern Zweck künstlich bereitetes Mangansuperoxyd mit destillirtem Schwefelsäurehydrat erwärmte, hörte die Sauerstoffentwickelung schon bei einer nicht sehr hohen Temperatur plötzlich auf. Die schwarze Masse nahm zuerst eine hellere, und dann tief dunkelgrüne Farbe an, während die Sauerstoffentwickelung erst beim Kochen der Schwefelsäure wieder begann.

Natürlicher Braunstein verhält sich gegen ganz concentrirte Schwefelsäure ebenso, doch ist die Reaction wegen der nicht hinreichend feinen Zertheilung nicht so gut zu beobachten. Wendet man dagegen statt des concentrirten Schwefelsäurehydrats die gewöhnliche käufliche oder eine noch verdünntere Säure an, so geht die Sauerstoffentwickelung bis zum Kochen ununterbrochen fort, und die grüne Färbung tritt erst ein, wenn das überschüssige Wasser verdunstet ist.

Diese Beobachtungen veranlafsten mich, die angegebene Reaction näher zu untersuchen.

Ich bereitete mir durch Einleiten von Chlorgas in reines kohlensaures Manganoxydul, welches in einer Lösung von kohlensaurem Natron aufgeschlämmt war, eine gröfsere Menge Mangansuperoxyd. Dieses wurde nach völligem Trocknen mit concentrirter reiner Schwefelsäure auf das Feinste zerrieben, und von letzterer so viel hinzugefügt, dafs ein dünner Brei entstand. Von der schwarzen Masse wurde etwa ein Pfund in einer tiefen Porcellanschale im Oelbade allmälig erwärmt. Um die Temperatur, bei der die Sauerstoffentwickelung aufhört, bestimmen zu können, wurde ein gutes Thermometer, welches noch über die Kugel hinaus in die Masse eintauchte, als Rührstab benutzt. Sobald das Gemisch eine Temperatur von 110° angenommen hatte, hörte plötzlich alle Sauerstoffentwickelung auf. Zugleich hatte die bisher flüssige Masse eine dicke breiartige Beschaffenheit und eine

grauviolette Farbe angenommen. Während sich die Temperatur des Oelbades auf 115 bis 118° C. steigerte, färbte sich die Masse wieder dunkler, bis sie bei 138° eine tief dunkelgrüne Farbe und eine dünnflüssige Beschaffenheit angenommen hatte.

Es kam nun darauf an, den grünen Körper von der überschüssigen Schwefelsäure, in welcher er als feines Pulver aufgeschlämmt war, zu befreien, und ihn in einer zur Analyse nöthigen reinen Form zu erhalten.

Das geeignetste Mittel zu diesem Zweck würde die Krystallisation der grünen Substanz sein. Aber alle Versuche, diese hervorzurufen, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit derselben und ihrer Unlöslichkeit in Schwefelsäure.

Filtrirt man die noch warme Flüssigkeit durch Asbest, so ist die abtropfende concentrirte Schwefelsäure allerdings schwach violett gefärbt, aber die aufgelöste Menge Manganoxyd ist so gering, dafs schon eine Spur schwefliger Säure hinreicht, die gefärbte Schwefelsäure zu entfärben. Läfst man die grüne Verbindung nach dem Abtropfen der Schwefelsäure an der Luft allmälig Wasser anziehen, so verwandelt sie sich in eine schwarze körnige Masse, ohne dafs selbst unter dem Mikroscop Krystalle wahrzunehmen wären. Bringt man einen Tropfen des Gemisches von Schwefelsäure und dem grünen Körper auf ein Uhrglas, so geht derselbe unter Wasseranziehung zuerst in eine violette fadenziehende Masse über, aber noch ehe der Tropfen flüssig wird, tritt schon eine Abscheidung von braunem Manganoxydhydrat ein. Das Letztere findet auch statt, wenn die eben erwähnte körnige Masse ferner der Luft ausgesetzt wird. Mit mehr Wasser zusammengebracht zersetzt sich die grüne Masse sofort unter Abscheidung von Manganoxydhydrat in braunen Flocken. Dasselbe erfolgt beim Vermischen mit verdünntem Alkohol

sofort, und mit absolutem Alkohol nach einiger Zeit, selbst bei Vermeidung jeder Erwärmung.

Hiernach blieb mir nur noch übrig, die grüne Verbindung durch Waschen mit einer später leicht zu entfernenden Flüssigkeit, von der sie nicht zersetzt wird, zu reinigen. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es, diesen Zweck durch Anwendung von Salpetersäure zu erreichen. Gewöhnliche verdünnte Salpetersäure zersetzt zwar den grünen Körper fast eben so leicht als Wasser in Manganoxyd und Schwefelsäure. Dagegen läfst sich derselbe ohne Zersetzung mit jeder Menge der ganz concentrirten rauchenden Salpetersäure mischen, sobald diese keine salpetrige Säure enthält, welche reducirend wirkt. Obgleich die Anwendung dieses Salpetersäurehydrats mit grofser Unbequemlichkeit verbunden ist, so ist doch sein niedriger Siedepunkt ein weiterer Vortheil.

Mengt man die grüne Verbindung, nachdem man sie auf einem Ziegelstein von der gröfsten Menge der Schwefelsäure befreit hat, mit Salpetersäurehydrat, so findet in der Kälte gar keine Einwirkung statt; beim Erwärmen jedoch färbt sich der Körper braunroth. Fährt man nun fort gelinde zu erwärmen, bis alle Salpetersäure abgedunstet ist, so nimmt die Substanz in demselben Mafse, als dieses geschieht, ihre ursprüngliche Färbung wieder an.

Versuche, das Salz auf einem mit Asbest verstopften Trichter zu sammeln, mifslangen völlig, da die äufserst feinpulverige Substanz die Poren des Asbestpfropfes verstopfte, und dadurch das Abfiltriren der Schwefelsäure so verzögerte, dafs die Masse auf dem Trichter Feuchtigkeit anzog. Ich bediente mich daher zur Entfernung der Schwefelsäure und nachher der zum Waschen verwandten Salpetersäure poröser Steine, und mit gröfstem Vortheil aus gepulvertem Bimsstein geformter viereckiger Kuchen. Diese Bimssteinstücke, welche

als Polirmittel in den Handel kommen, eignen sich zu ähnlichen Zwecken ganz vorzüglich, da sie von Säuren gar nicht angegriffen werden, und eine grofse Masse Flüssigkeit in sehr kurzer Zeit einsaugen.

Nachdem ich so den Weg, die Verbindung rein zu erhalten, gefunden zu haben glaubte, stellte ich in beschriebener Weise aus künstlichem Mangansuperoxyd und Schwefelsäurehydrat eine gröfsere Menge derselben dar, brachte die Masse sofort, noch heifs, auf eine erwärmte Bimssteinplatte und liefs die Schwefelsäure einsaugen. Die erhaltene krümliche Masse wurde dann rasch in einem erwärmten Porcellanmörser mit einer reichlichen Menge Salpetersäurehydrat angerührt, von Neuem auf einer erwärmten Bimssteinplatte ausgebreitet, und diese Behandlung auf der Bimssteinplatte sechs- bis achtmal wiederholt.

Alsdann wurde die Masse in eine Porcellanschale gebracht, welche in einem schon früher auf 130° erwärmten Oelbade stand, bei dieser Temperatur so lange erwärmt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickelten, und die rückständige feinpulverige grüne Substanz rasch in sorgfältig getrocknete Röhrchen eingefüllt.

Die Darstellung und Reinigung von etwa 100 Gramm der grünen Verbindung in der beschriebenen Weise nahm kaum die Zeit einer Stunde in Anspruch, so dafs ein Anziehen von Feuchtigkeit nicht zu befürchten war.

Ehe nun zu einer Analyse geschritten werden konnte, mufste die Verbindung noch sorgfältig auf Salpetersäure geprüft werden, da die Anwesenheit einer sehr geringen Menge Salpetersäure auf den durch Titrirung mit Jodflüssigkeit zu bestimmenden Sauerstoffgehalt einen bedeutenden Einflufs gehabt haben würde. Zu diesem Zweck wurden einige Gramm mit einer Lösung von kohlensaurem Natron im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, filtrirt,

und nach Zusatz von Schwefelsäure sowohl mit Indigo als auch mit Eisenoxydulsalz geprüft. Beide Prüfungen zeigten die Abwesenheit der Salpetersäure. Sie unterblieben bei keiner der späteren Darstellungen der grünen Substanz, bevor dieselbe der Analyse unterworfen wurde.

Die Analyse der Verbindung zerfällt in drei Bestimmungen. Zunächst handelte es sich um die Ermittelung der Sauerstoffmenge, welche mit dem Mangan verbunden ist, um dadurch mit Gewifsheit über die alleinige Anwesenheit von Manganoxyd entscheiden zu können.

Die beste und sicherste Bestimmung von Sauerstoff in Superoxyden besteht in der Titrirung mit Jodflüssigkeit nach der Methode von Prof. Bunsen, welche ich daher auch benutzte. Diese Methode ist zu allgemein bekannt, als dafs es nöthig wäre, noch Etwas darüber zu erwähnen *).

Die Prüfung der zu allen Bestimmungen benutzten Jodflüssigkeit geschah volumetrisch mittelst chromsauren Kalis. Im Folgenden sind die Resultate dieser Prüfungen angegeben. Dabei bedeutet A die angewandte Menge zweifach-chromsauren Kalis in Grammen; n die Anzahl der zur Ueberführung des ausgeschiedenen Jods in Jodwasserstoff verbrauchten Mafse schwefliger Säure; t die zur Oxydation eines solchen Mafses schwefliger Säure verbrauchte Jodlösung in Burettengraden; t_1 die zur Oxydation der überschüssig zugesetzten schwefligen Säure verbrauchte Jodflüssigkeit in Burettengraden, und a den gesuchten Gehalt eines solchen Burettengrades an Jod.

Versuch 1). A = 0,2819; n = 4; t = 70,7; t_1 = 97,0.

*) Die bei allen diesen Titrirungen benutzte Chlorwasserstoffsäure war völlig chlorfrei, und nie wurde versäumt, aus dem Titrirkölbchen vor der Erwärmung durch Einbringen eines Stückchens kohlensauren Natrons die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen.

Daraus folgt nach der Formel

$$a = \frac{3 \cdot J \cdot A}{(KCr_2)(nt - t_1)}$$

a = 0,0021270.

Versuch 2). A = 0,1535; n = 3; t = 85,8; t_1 = 72,0.

Giebt nach der angegebenen Gleichung für a den Werth 0,0021332. Im Mittel aus beiden Bestimmungen ist der Werth von a = 0,002130.

Zu der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes verwandte ich die grüne Verbindung von vier verschiedenen Darstellungen. Die Resultate dieser Analysen sind folgende, wobei A die angewandte Menge des schwefelsauren Manganoxydes bedeutet, und die übrigen Bezeichnungen dieselben sind, wie die eben bei Bestimmung des Jodgehalts der Jodlösung benutzten.

Erste Darstellung.

A = 0,4561; n = 2; t = 70,8; t_1 = 8,8; a = 0,002130.

Zweite Darstellung.

Vers. 1). A = 0,3150; n = 2; t = 73,4; t_1 = 52,7; a = 0,002130.
Vers. 2). A = 0,3580; n = 2; t = 68,5; t_1 = 32,5; a = 0,002130.

Dritte Darstellung.

A = 0,4161; n = 2; t = 67,0; t_1 = 10,4; a = 0,002130.

Vierte Darstellung.

Vers. 1). A = 0,2986; n = 2; t = 64,3; t_1 = 38,1; a = 0,002130.
Vers. 2). A = 0,3145; n = 2; t = 64,0; t_1 = 31,5; a = 0,002130.

Man erhält aus obigen Resultaten nach der Gleichung:

$$x = \frac{100\ O \cdot a\,(nt - t_1)}{A \cdot J},$$

worin x die dem ausgeschiedenen Jod äquivalente Menge Sauerstoff bedeutet, folgende Werthe für diese Sauerstoffmengen in Procenten:

Versuch 1) x = 3,91
» 2) x = 4,01
» 3) x = 3,92
» 4) x = 3,99
» 5) x = 4,07
» 6) x = 4,12
also im Mittel x = 4,00.

Es mufste nun durch eine zweite Reihe von Versuchen der Mangangehalt der Verbindung bestimmt werden, deren Resultat dann im Verein mit dem der Titrirungen einen sichern Schlufs auf die Natur des in der grünen Verbindung enthaltenen Manganoxydes machen läfst.

Da Manganoxydul sowohl als auch Manganoxyd durch Fällung mit kohlensaurem Natron sehr genau bestimmt werden können, so wandte ich diese Methode an. Gewogene Mengen der Verbindung wurden mit einer Lösung von kohlensaurem Natron im Wasserbade zur Trockne verdampft, die Masse in Wasser gelöst, filtrirt und der Rückstand sorgfältig gewaschen. Das Filtrat gab mit Schwefelammonium durchaus keine Trübung mehr.

In Folgendem sind die Resultate von vier Analysen zusammengestellt. Das Material, womit sie ausgeführt sind, ist bei zwei verschiedenen Darstellungen erhalten.

	Angewandtes Salz	Gefundenes Mn_2O_3	Entspricht Mn in Procenten
Erste Darstellung :			
Versuch 1) . .	0,6345	0,2406	39,24
» 2) . .	0,7850	0,3045	40,14
Zweite Darstellung :			
Versuch 1) . .	0,5690	0,2180	39,65
» 2) . .	0,6010	0,2334	40,19.

Im Mittel aus den vier Versuchen ergeben sich 39,80 pC. Manganoxyd.

Da 1 Atom Mn beim Kochen mit Chlorwasserstoff 1 Atom Chlor frei macht, so müfsten diese gefundenen 39,80 Manganoxyd genau die dreifache Menge des durch die Titrirungen ermittelten, nämlich 12,00 Sauerstoff enthalten, wenn wirklich alles Mangan in Form von Manganoxyd in der Verbindung enthalten gewesen. Die gefundenen 39,80 pC. Manganoxyd enthalten 12,07 Sauerstoff, während die dreifache

Menge des durch Titrirung gefundenen Sauerstoffs = 10,00 beträgt. Man sieht, dafs beide Sauerstoffmengen hinreichend übereinstimmen, um mit Sicherheit schliefsen zu lassen, dafs die grüne Verbindung nur $\ddot{\text{Mn}}$ und keine andere Oxydationsstufe des Mangans enthält.

Zur Bestimmung des Gehalts der Verbindung an Schwefelsäure wurden ebenfalls vier Versuche angestellt, und zu diesen das Material von zwei verschiedenen Darstellungen verwendet.

Die Resultate sind folgende :

	Angewandt	Gefundenes BaS	Entspricht $\dddot{S}$ in 100
Erste Darstellung :			
Versuch 1) . .	0,4586	0,8029	60,09
„ 2)	0,5061	0,8862	60,10
Zweite Darstellung :			
Versuch 1)	0,4155	0,7284	60,42
„ 2)	0,5094	0,8930	60,17

Oder im Mittel aus den vier Versuchen 60,19 pC. Schwefelsäure.

Aus den Resultaten sämmtlicher Versuche ergiebt sich, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, für die grüne Verbindung die Formel $\ddot{\text{Mn}} + 3\,\dddot{S}$:

	Gefunden	Atomistisch berechnet
Manganoxyd	39,80	39,75
Schwefelsäure	60,19	60,25
	100,00	100,00

Das schwefelsaure Manganoxyd ist, wie erwähnt, ein tief dunkelgrünes Pulver, welches selbst unter dem Mikroscop keine Spur von Krystallisation zeigt. Mit concentrirter Schwefelsäure gemengt läfst es sich bis zum Siedepunkte der letz-

teren erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Beim Kochen der Schwefelsäure löst es sich allmälig unter Sauerstoffentwickelung als schwefelsaures Manganoxydul in der Säure auf. Für sich kann es ohne Verlust von Sauerstoff und Schwefelsäure bis auf 160° C. erhitzt werden; bei höherer Temperatur verwandelt es sich allmälig und beim Glühen rasch in weifses schwefelsaures Manganoxydul.

Das reine schwefelsaure Manganoxyd ist so gut als unlöslich in concentrirter Schwefelsäure, und diese nimmt davon nur eine blafsviolette Farbe an. Ebensowenig ist es in concentrirter Salpetersäure löslich. Auch wird dasselbe durch diese Säure bei mittlerer oder wenig erhöhter Temperatur nicht verändert; auf etwa 100° erwärmt färbt es sich braun, und nimmt erst, wenn die Salpetersäure bei einer möglichst niedrigen Temperatur verdampft ist, die grüne Farbe wieder an. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das schwefelsaure Manganoxyd wie reines Manganoxyd mit brauner Farbe auf, und diese Lösung entwickelt erst beim Erwärmen Chlorgas bis zur völligen Reduction des Manganoxyds zu Manganoxydul.

Gegen organische Substanzen verhält sich das schwefelsaure Manganoxyd wie ein Gemisch von Manganoxyd und Schwefelsäure. Erwärmt man organische Stoffe mit dem trockenen Salz, so ist die Einwirkung weit heftiger, so dafs bei raschem Erhitzen die Masse bisweilen erglüht und umhergeschleudert wird.

Das schwefelsaure Manganoxyd zieht mit aufserordentlicher Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an, so dafs man es nur in zugeschmolzenen Röhrchen längere Zeit aufbewahren kann. Kleine Mengen des Salzes zerfliefsen in wenigen Secunden zu einer violetten, klaren und zähen Lösung, welche aber in eben so kurzer Zeit trübe und braun von ausgeschiedenem Manganoxydhydrat wird.

Bei etwas gröfseren Mengen bildet sich die violette Lösung nicht, sondern sie werden zunächst in eine schwarze krümliche Masse verwandelt, und darauf ebenfalls braun. Durch Zusammenbringen von reinem schwefelsaurem Manganoxyd mit Wasser, wobei starke Erwärmung stattfindet, gelingt es selbst bei der gröfsten Vorsicht nicht, eine Lösung des Salzes zu bewirken; das Salz färbt sich mit sehr wenig Wasser erst dunkelrothbraun, und wird dann schon ohne weiteren Wasserzusatz völlig zersetzt. Beim Erwärmen erfolgt diefs noch weit rascher.

Durch nur etwas verdünnte Säuren wird das Salz auf dieselbe Weise zersetzt, wie durch Wasser. Mengt man das Salz mit sehr viel Schwefelsäurehydrat und wenig Wasser, so wird die grüne Farbe desselben in eine rothbraune verwandelt, ohne dafs selbst beim Erwärmen eine völlige Zersetzung einträte, oder sich in der Schwefelsäure auch nur geringe Mengen des Salzes lösten. Das rothbraune Pulver zeigt je nach der Verdünnung der Schwefelsäure sehr verschiedene Beschaffenheit.

Aus der Bildungsweise und dem Verhalten dieses rothbraunen Körpers geht hervor, dafs derselbe ein basisches Salz von Manganoxyd und Schwefelsäure ist, indem sich das schwefelsaure Manganoxyd gegen Wasser verhält wie schwefelsaures Eisenoxyd, nur dafs sich ersteres noch weit leichter zerlegt, und schon durch geringe Mengen von Wasser völlig in Manganoxydhydrat und Schwefelsäure zersetzt wird.

Man kann diese Eigenschaft des schwefelsauren Manganoxydes benutzen, um chemisch reines Manganoxyd zu bereiten.

Zu diesem Zweck hat man nur nöthig, sehr fein zertheiltes Mangansuperoxyd, also am besten künstlich bereitetes, mit völlig concentrirter Schwefelsäure gelinde zu erwärmen. Man erhält das grüne $\ddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{S}}_3$, ohne dafs eine Reduction zu

schwefelsaurem Manganoxydul eintrete, wenn nicht die Temperatur zu hoch gesteigert wird, oder die Schwefelsäure verdünnter ist. Vermischt man das erhaltene Gemenge von schwefelsaurem Manganoxyd und Schwefelsäure mit viel Wasser und wascht noch sorgfältig mit Wasser aus, so erhält man ein von anderen Oxyden des Mangans völlig freies Manganoxydhydrat, welches keine Spur Schwefelsäure mehr enthält.

Um das auf diese Weise erhaltene Manganoxydhydrat auf seine Reinheit und seinen Wassergehalt zu prüfen, wurden einige Gramme desselben bei 100° getrocknet, bis sie nicht mehr an Gewicht verloren. In der getrockneten Substanz wurde zunächst durch Titrirung mit Jodflüssigkeit auf die bekannte Weise der Manganoxydgehalt bestimmt. Bei diesem Versuch benutzte ich dieselbe Jodlösung, wie bei der Zusammensetzung des grünen schwefelsauren Manganoxydes.

Die Resultate sind folgende, wobei A die angewandte Menge Manganoxydhydrat in Grammen bedeutet, und die übrigen Bezeichnungen dieselben sind, wie die bei Angabe der Resultate der Bestimmung des Sauerstoffs in dem $\ddot{\text{M}}\text{n}\dddot{\text{S}}$ benutzten :

$$A = 0{,}4343;\; n = 5;\; t = 70{,}9;\; t_1 = 62{,}0;\; a = 0{,}002130.$$

Man erhält für den Gehalt der Substanz an Manganoxyd nach der Gleichung :

$$x = \frac{100\,\ddot{\text{M}}\text{n} \,.\, a\,(nt - t_1)}{A \,.\, J}$$

den Werth 89,49 pC.

Da durch Titrirung ein Gehalt des Hydrats an Manganoxydul nicht erkannt werden kann, so wurde in einer neuen Menge der bei 100° getrockneten Substanz das Mangan durch anhaltendes Glühen, bis das Gewicht des Platintiegels constant blieb, bestimmt.

Folgende sind die erhaltenen Resultate :

Angewandtes Hydrat	Erhaltenes Mn_3O_4	Entspricht $\dddot{M}n$
0,3595	0,3110	89,53 pC.

Als Mittel aus beiden Versuchen ergiebt sich die nachstehende Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Hydrates, wobei das Wasser aus dem Verlust bestimmt ist :

Manganoxyd	89,51
Wasser	10,49
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel : $\dot{H}\ddot{\overline{M}}n$, welche 11,36 pC. Wasser verlangt.

Das so bereitete Manganoxyd mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, giebt bei etwas über 100° grünes schwefelsaures Salz, ohne dafs eine Entwickelung von Sauerstoffgas einträte. Verdünnte Schwefelsäure löst weder in der Kälte noch beim gelinden Erwärmen das völlig oxydulfreie Manganoxyd, so dafs die Flüssigkeit vollkommen farblos bleibt. Enthält aber das Oxyd auch nur geringe Mengen von Manganoxydul, so löst sich schon in der Kälte ein Theil des Oxydes mit violettrother Farbe auf. Setzt man reinem Manganoxyd etwa die doppelte Menge Manganoxydul zu, und übergiefst das Gemenge mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sich schon in der Kälte fast alles Manganoxyd zu einer tief rothen Flüssigkeit auf. Es scheint also die Löslichkeit des schwefelsauren Manganoxyds in verdünnter Schwefelsäure auf der Bildung von Doppelsalzen zu beruhen, obgleich es nicht gelang, ein solches Salz krystallisirt zu erhalten.

Daher erklärt sich dann auch, wefshalb in den Lehrbüchern von einer rothen Lösung des schwefelsauren Manganoxyds die Rede ist. Wie oben erwähnt, entwickelt ein nicht völlig concentrirtes Schwefelsäurehydrat mit Mangansuperoxyd sowohl als mit Manganoxyd so lange Sauerstoff, bis durch längeres Erwärmen das überschüssige Wasser

verdampft ist. Es ist also die Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul unvermeidlich, und dieses ist dann die Ursache, wefshalb die Masse beim Verdünnen mit Wasser eine rothe Lösung giebt.

Heidelberg, den 25. Januar 1856.

Darstellung des Cumarins.

Nach der Erfahrung von Dr. Göfsmann erhält man das Cumarin am Zweckmäfsigsten auf folgende einfache Weise : Die fein zerschnittenen Tonkabohnen werden mit ungefähr dem gleichen Volumen 80procentigen Alkohols längere Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit dann abfiltrirt und der Rückstand nochmals so behandelt. Von den vereinigten Lösungen wird dann so viel Alkohol abdestillirt, bis der Rückstand sich zu trüben anfängt. Alsdann mischt man ungefähr das vierfache Volumen Wasser zu, wodurch das Cumarin krystallinisch gefällt wird. Man erhitzt dann das Gemische zum Sieden und läfst die Lösung durch ein mit Wasser durchtränktes Filtrum laufen. Auf diesem bleibt das mitgefällte Fett zurück, während aus der Lösung beim Erkalten reines Cumarin auskrystallisirt. Durch Concentration der Mutterlauge erhält man den Rest, der, wenn er nicht farblos ist, durch Behandeln mit Thierkohle leicht vollkommen rein erhalten werden kann. Hr. Eastwick jun. erhielt auf diese Weise aus 1 Pfund Tonkabohnen über 7 Gramm Cumarin.

W.

Ueber die Constitution der Citronensäure;

von *L. Pebal.*

II.

Die Zusammensetzung der Anilide der Citronensäure (diese Annalen LXXXII, 78) hatte mich veranlafst, in der letzteren drei Atomgruppen einbasischer Säuren anzunehmen, deren sauerstoffhaltige Radicale (Reste) entweder sämmtlich Wasserstoff in Ammoniak ersetzen (neutrale Amide), oder die, zum Theil noch unverändert an die neutralen Amide der übrigen Gruppen gebunden, den sauern Character der Verbindungen bedingen sollten.

Ich habe es an Bemühungen, für die Berechtigung dieser Ansicht über die Constitution mehrbasischer Säuren, die übrigens bekanntlich schon vor mir von verschiedenen Chemikern ausgegangen war, den experimentellen Beweis zu liefern, nicht fehlen lassen, und führe die Versuche an, obschon sie ohne Ausnahme negative Resultate ergaben, indem ich es Anderen überlasse, zu beurtheilen, ob und in wie weit ihnen eine entscheidende Stimme einzuräumen sei.

Zur Annahme einer Gruppe C_4HO_3, HO (Aconitsäure ?) in der Citronensäure hatte mich, abgesehen von anderen Gründen, der von Malaguti und dann von Heldt mit Citronensäure dargestellte Aether geführt, dessen Zusammensetzung diese Chemiker der Formel AeO, $C_4H_2O_4$ entsprechend fanden. Da nämlich eine solche Zusammensetzung des Citronensäureäthers ganz abnorm wäre, so schien es mir, das Auftreten der Aconitsäure unter den Zersetzungsproducten der Citronensäure berücksichtigt, nicht unmöglich, dafs der obige Aether nur Eine Gruppe aus der Citronensäure ($C_4H_2O_4HO$) enthalten hätte. Um hierüber Aufklärung zu erlangen, stellte

ich den Aether, und zwar nach der von Demondesir angegebenen Methode dar, weil die von Malaguti befolgte Verunreinigungen mit sich bringt, welche sich nicht leicht mehr entfernen lassen. Eine Lösung von Citronensäure in Weingeist wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt, die Flüssigkeit mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, der gebildete Aether mit Schwefeläther ausgezogen und die mit einer Pipette abgehobene ätherische Lösung im Wasserbade abgedampft. Der Citronensäureäther wurde nun mit Aether noch einmal gemischt, die klare Lösung abgenommen und wieder eingedampft.

Nach längerem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure stellte der Aether eine nahezu farblose ölige Flüssigkeit dar.

0,367 Grm. derselben gaben 0,6994 Grm. Kohlensäure und 0,2355 Grm. Wasser. Diese Zahlen entsprechen der Formel 3 AeO, $C_{12}H_5O_{11}$ und nicht AeO, $C_4H_2O_4$, wie sich aus nachstehender Vergleichung ergiebt :

		berechnet nach den Formeln	
	gefunden	3 AeO,$C_{12}H_5O_{11}$	AeO,$C_4H_2O_4$
Kohlenstoff	51,96	52,17	50,53
Wasserstoff	7,14	7,25	7,37.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dafs die von Malaguti und Heldt untersuchten Verbindungen nicht rein waren. Daraus erklärt es sich auch, wefshalb Malaguti, trotz der abnormen Zusammensetzung seines Aethers, durch Zerlegung desselben wieder Citronensäure erhielt.

Um auf die hypothetischen Gruppen der Citronensäure einen Schlufs ziehen zu können, verfolgte ich zwei Wege. Der Eine sollte zur Auflösung der mehrbasischen Säure in die sie zusammensetzenden einbasischen führen, der zweite, als Nothbehelf, falls dieses nicht erzielt werden könnte, durch theilweise Zerstörung der Gruppen die anderen erkennen lassen.

Eine Trennung der einbasischen Säuren konnte möglicherweise durch Ueberführung derselben in Verbindungen von verschiedenem Typus, durch partielle Substitution des Wasserstoffs in den Aniliden der Citronensäure, oder durch vorsichtiges Behandeln der Citronensäure bei höherer Temperatur erreicht werden. Wären die sauerstoffhaltigen Radicale der die Citronensäure constituirenden einbasischen Säuren R, R', R'', und die rationelle Formel derselben

$$\left.\begin{array}{l} RO,\ HO \\ R'O,\ HO \\ R''O,\ HO \end{array}\right\}$$

so könnte man voraussetzen, dafs das einbasische Natronsalz

$$\left.\begin{array}{l} RO,\ NaO \\ R'O,\ HO \\ R''O,\ HO \end{array}\right\}$$

mit einem Ammoniak im Ueberschusse erhitzt, entweder citrobiaminsaures Natron

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} R' \\ H \\ H \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{l} R'' \\ H \\ H \end{array}\right\} N \end{array}\right\} RO,\ NaO,$$

oder das Natronsalz RO, NaO und das Amid der zweibasischen Säure

$$\left.\begin{array}{l} R'O,\ HO \\ R''O,\ HO \end{array}\right\}$$

gesondert lieferte.

Zweibasisch-citronensaures Natron müfste dann entweder das Natronsalz der zweibasischen Citromonaminsäure, oder das neutrale Natronsalz einer zweibasischen und das Amid einer einbasischen Säure geben.

Ich erhitzte ein- und zweibasisch-citronensaures Natron mit Anilin in offenen Gefäfsen und zugeschmolzenen Röhren. Im ersten Falle destillirte das Anilin ab, ohne ein Anilid zu

geben; im zweiten erhielt ich allerdings Zersetzungsproducte, aber unter Bräunung und bei Temperaturen, wo man eine einfache Umsetzung nicht mehr erwarten konnte; in beiden aber konnte ich unveränderte Citronensäure nachweisen.

Diese Versuche scheinen mir nicht blofs Nichts *für* die Richtigkeit der erwähnten Ansicht, sondern geradezu die Unrichtigkeit derselben zu beweisen.

Durch Nitrirung der Anilide der Citronensäure erhielt ich schön krystallisirende Körper. Ihre Zusammensetzung schien aber für die Aufhellung der Constitution der Citronensäure so wenig versprechend, dafs ich von der weiteren Untersuchung abstand. Auf diese, so wie einen sehr schön krystallisirenden Körper, den man durch Destillation von Citranilid erhält, werde ich vielleicht später zurückkommen.

Die Bemühungen, durch vorsichtiges Erhitzen der Citronensäure und ihrer Salze zum Ziele zu gelangen, mufste ich aufgeben, da ich mich bald überzeugte, dafs damit ein reines Resultat nicht zu erreichen ist.

So wenig sich nach diesen Erfahrungen von weiteren Versuchen in dieser Richtung erwarten liefs, so glaubte ich noch den Einflufs einer regelmäfsigen Oxydation beobachten zu müssen.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Citronensäure und ihre Salze hatten Plantamour und Cahours sehr complicirte Zersetzungen erhalten. In der Hoffnung, solche verwickelte Zersetzungen zu vermeiden, unterwarf ich Lösungen von Citronensäure und deren Salzen der Electrolyse. Es wurde dabei ungefähr so verfahren, wie Kolbe bei seinen bekannten Untersuchungen über Essigsäure und Baldriansäure vorgegangen ist. Die aus Platincylindern bestehenden Polenden waren durch eine poröse Thonzelle geschieden und tauchten in eine concentrirte Lösung von citronensaurem Natron. Zur Vermeidung einer zu hohen Temperatur wurde

mit Eis gekühlt. Die Einwirkung war sehr lebhaft, beschränkte sich aber gröfstentheils auf die Zersetzung des Wassers und äufserte sich nebst dem, wie zu erwarten stand, durch Auftreten von freier Citronensäure und freiem Alkali an den betreffenden Polen. Nach mehrstündigem Durchleiten eines Stromes von 6 bis 8 Bunsen'schen Elementen entstanden allerdings braune Oxydationsproducte; der gröfste Theil der Citronensäure blieb aber unverändert. Auch Citronensäure konnte in dieser Weise nicht electrolysirt werden, weil concentrirte Lösungen derselben einen zu grofsen Leitungswiderstand bieten.

So consequent sich auch die ofterwähnte Anschauungsweise durchführen läfst, so mufs sie doch verworfen werden, wenn jede Aussicht schwindet, ihr eine experimentelle Grundlage zu schaffen.

Gerhardt schreibt die Formel der Citronensäure $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, weil bei der Bildung ihrer Amide die Gruppe $C_6H_5O_4$ (nach den Gerhardt'schen Atomgewichten) gegen 3 Atome Wasserstoff ausgewechselt wird.

Es war mir nun von besonderem Interesse, das Verhalten dieser Gruppe bei der Einwirkung von Phosphorchlorid kennen zu lernen.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Citronensäure.

Phosphoroxychlorid reagirt auf citronensaures Natron so heftig, dafs entferntere Zersetzungsproducte entstehen, deren Abscheidung von den Producten der Umsetzung nicht möglich ist, weil die letzteren nicht flüchtig sind.

Bringt man von Krystallwasser vollständig befreite Citronensäure fein gepulvert mit 3 Aequivalenten Phosphorchlorid in einen Glaskolben und mengt die Substanzen durch Schütteln, so entwickelt sich bald etwas Salzsäure und man

erhält, indem sich das Gemenge erwärmt, nach einiger Zeit eine schwach rosenroth gefärbte Flüssigkeit, welche endlich zu einem Brei von feinen Nadeln erstarrt. Dabei bleibt immer ein grofser Theil des Phosphorchlorids unverändert, und erst bei längerem Erhitzen im Wasserbade, wobei sich die Krystalle wieder lösen, verschwindet dasselbe unter starker Salzsäureentwickelung, während sich die Flüssigkeit dunkel kirschroth färbt. Nach dem Erkalten bilden sich in der rothen Mutterlauge wieder die weifsen seideglänzenden Nadeln. Ich habe nur Eine *) Flüssigkeit gefunden, welche, bei der grofsen Zerleglichkeit der Verbindung, eine Trennung der Krystalle von dem gröfsten Theile der Mutterlauge ermöglicht. Diese ist Schwefelkohlenstoff. Man mengt den Brei mit seiner zwei- bis dreifachen Quantität über Chlorcalcium rectificirten Schwefelkohlenstoffs, indem man die Klümpchen mit einem Glasstabe zerdrückt, bringt die Substanz auf ein Filter und wascht mit Schwefelkohlenstoff so lange, als die Krystalle noch roth gefärbt sind. Umrühren mit einem Glasstabe beschleunigt die Operation sehr. Man erhält so die Substanz in Form feiner weifser Nadeln, welche zwischen Filtrirpapier abgeprefst und im leeren Raume, oder, vielleicht noch zweckmäfsiger, durch Darüberleiten eines trockenen Luftstromes von den letzten Spuren Schwefelkohlenstoffs befreit werden.

Läfst man die Substanz an feuchter Luft liegen, so zerfliefst sie nach mehreren Tagen und giebt dann, unter einer Glocke über Schwefelsäure, Krystalle von Citronensäure. Befeuchtet man sie mit wenig Wasser, so findet nach kurzer Zeit eine ziemlich heftige Einwirkung unter Entwickelung von

---

*) Benzin, welches vielleicht denselben Dienst leistete, stand mir nicht zu Gebote.

Salzsäure und Lösung der Substanz statt. Aus der concentrirten Lösung erhält man wieder Citronensäure.

0,3094 Grm. dieser abgeschiedenen, aus Wasser umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Säure gaben verbrannt 0,4251 Grm. Kohlensäure und 0,1173 Grm. Wasser, entsprechend 37,46 pC. Kohlenstoff und 4,21 pC. Wasserstoff. Von Krystallwasser befreite Citronensäure enthält 37,50 pC. Kohlenstoff und 4,17 pC. Wasserstoff.

Erwärmt man die Chlorverbindung auf 100° in einem Strome trockener Luft, so entweicht Chlorwasserstoff und nach längerer Einwirkung der Temperatur schmilzt die Substanz unter Bräunung, während sich in geringer Menge braune Tröpfchen an den Wänden des Gefäfses ansammeln. Erkaltet, wird die Substanz nach längerer Zeit zu einer etwas weichen, halbkrystallinischen Masse. Eine Probe davon in Wasser gelöst gab mit salpetersaurem Silberoxyd nur Spuren von Chlorsilber. Durch Behandeln mit Wasser und Thierkohle erhält man nach Concentration der Lösung eine farblose, in vierseitigen Blättchen krystallisirende Säure. Aufser dieser habe ich darin keine Substanz gefunden.

0,3129 Grm. dieser Säure, über Schwefelsäure getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,4724 Grm. Kohlensäure und 0,0976 Grm. Wasser. Sie hat somit die procentische Zusammensetzung der Aconitsäure :

	gefunden	Aconitsäure
Kohlenstoff	41,16	41,38
Wasserstoff	3,46	3,45
Sauerstoff	—	55,17.

Da die Aconitsäure immer als eine ganz undeutlich krystallisirende Substanz beschrieben wird, so stellte ich dieselbe auf die bekannte Weise durch Erhitzen von Citronensäure dar und erhielt nach vollständiger Reinigung aus der wässerigen Lösung Krystalle von derselben Form. Die beim

Erwärmen der Chlorverbindung auftretenden braunen Zersetzungsproducte dürften dem noch anhängenden Phosphoroxychlorid ihren Ursprung verdanken *).

Die Elementaranalyse der Chlorverbindung konnte unmittelbar kein richtiges Resultat geben, weil es mir nie gelungen ist, dieselbe ganz frei von Phosphoroxychlorid darzustellen. Es wurde daher für die Substanz von je Einer Darstellung der Gehalt an Phosphoroxychlorid durch Lösen in Ammoniak, Zusatz von Salmiak und Fällung mit schwefelsaurer Magnesia bestimmt, und derselbe bei der Ermittelung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorgehaltes in Rechnung gebracht. Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde die Verbindung in Ammoniak gelöst und, nach gehöriger Verdünnung und Uebersättigung mit Salpetersäure, das Chlor durch salpetersaures Silber gefällt. Zur Elementaranalyse wurde die Substanz mit chromsaurem Bleioxyd, welches in einer Röhre erkaltet war, gemischt verbrannt.

I. 0,5658 Grm. gaben 0,0064 Grm. 2 MgO, $_bPO_5$, entsprechend 0,0088 Grm. PO_2Cl_3.

I_a. 0,3477 Grm. gaben 0,3634 Grm. Kohlensäure. Die Wasserstoffbestimmung wurde verloren gegeben, weil ganz kalt und ziemlich lange an der Luft mit chromsaurem Bleioxyd gemischt worden war.

I_a. 0,6056 Grm. gaben 0,709 Grm. Chlorsilber und 0,0105 Grm. Silber.

I_b. 0,3612 Grm. von derselben Darstellung gaben 0,3846 Grm. Kohlensäure und 0,0764 Grm. Wasser.

II. 0,3309 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,0187 Grm. 2 MgO, $_bPO_5$.

---

*) Durch einen nachträglichen Versuch habe ich mich überzeugt, dafs man durch Behandlung mit Wasser Aconitsäure erhält, selbst wenn man das Erwärmen nicht so lange fortsetzt, dafs Bräunung eintritt.

II. 0,3136 Grm. davon gaben 0,3907 Grm. Chlorsilber und 0,0055 Grm. Silber.

Die *organische* Substanz enthielt somit in 100 Theilen :

	Ia.	Ib.	II.
Kohlenstoff	28,95	29,50	—
Wasserstoff	—	2,39	—
Sauerstoff	—	—	—
Chlor	28,88	—	28,22.

Da die Verbindung mit Wasser nur Citronensäure und Salzsäure giebt, so mufs sie wohl 12 Aequivalente Kohlenstoff enthalten. Das Verhältnifs der Aequivalente Kohlenstoff zu denen des Chlors ergiebt sich aus der Analyse fast genau wie 12 : 2, denn mit Zugrundelegung des Mittels aus den Analysen verhält sich :

$$\frac{29{,}22}{6} : \frac{28{,}64}{35{,}5} = 12 : 1{,}99.$$

Diefs, so wie das Aussehen der Substanz, läfst schliefsen, dafs sie kein Gemenge organischer Verbindungen war *).

Die unmittelbar aus der Analyse sich ableitende Formel wäre $C_{12}H_6O_{12}Cl_2$. Diese verlangt :

C_{12}	72	29,39
H_6	6	2,45
O_{12}	96	39,18
Cl_2	71	28,98
	245	100,00.

Wäre die Substanz den Gerhardt'schen Chloriden der sauerstoffhaltigen Radicale analog zusammengesetzt, so müfste ihre Bildung folgende sein :

---

*) Um mich von der Abwesenheit einer Schwefelverbindung, die möglicherweise durch die Anwendung von Schwefelkohlenstoff hätte hervorgehen können, zu überzeugen, schmolz ich die Chlorverbindung gemengt mit Salpeter und kohlensaurem Natron. Die angesäuerte Lösung gab mit Chlorbaryum keine Spur von einem Niederschlage.

$C_{12}H_8O_{14} + 3\ PCl_5 = C_{12}H_5O_8Cl_3 + 3\ PO_2Cl_3 + 3\ HCl.$

In der That, nimmt man an, es wären durch salpetersaures Silber nur 2 von den 3 vorhandenen Aequivalenten Chlor gefällt worden, so entsprechen die gefundenen Zahlen vollkommen der Voraussetzung :

	berechnet	im Mittel
Kohlenstoff	29,09	29,22
Wasserstoff	2,02	2,39
Chlor	28,69	28,64.

Zur Prüfung, ob der ganze Chlorgehalt der Verbindung durch das Silbersalz gefällt wird, löste ich eine genügende Menge der Chlorverbindung in sehr verdünntem Ammoniak, übersättigte mit Salpetersäure und setzte salpetersaures Silberoxyd im Ueberschusse zu. Das Filtrat vom Chlorsilber wurde mit nahezu chlorfreiem Kalkhydrat zur Trockne abgedampft und stark erhitzt. Der wässerige Auszug des Rückstandes gab mit salpetersaurem Silber nur Spuren von Chlorsilber, von dem geringen Chlorgehalt des Kalks herrührend, und der Rückstand, von der Behandlung mit Wasser, löste sich in Salpetersäure klar auf.

Die Substanz enthält also auf 12 Aequivalente Kohlenstoff nur 2 Aequivalente Chlor. Wollte man aber die aus der Elementaranalyse abgeleitete Formel $C_{12}H_6O_{12}Cl_2$ als den wahren Ausdruck ihrer Zusammensetzung betrachten, so würde man auf unüberwindliche Schwierigkeiten in der Erklärung ihrer Entstehungs- und Umsetzungsweisen stofsen. Dafür genügt die Formel $C_{12}H_8O_{12}Cl_2$ allen Anforderungen, denn neben einer genügenden Uebereinstimmung mit den Resultaten der Analyse *) erklärt sie die Erscheinungen der Bildung

*) Die Analyse Ib. wurde um etwa 12 Tage später als Ia. ausgeführt. Der Kohlenstoffgehalt ist hier durch Verdampfen von Phosphoroxychlorid erhöht worden. Selbst durch die Annahme einer theilweisen Zersetzung der Substanz unter Abgabe von Salzsäure ist der Abgang von 0,8 pC. Wasserstoff nicht erklärt. Ich kann dafür

und Umsetzungen auf die einfachste Weise. Sie verlangt in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden Ia.	Ib.	II.
Kohlenstoff	12	72	29,15	28,95	29,50	—
Wasserstoff	8	8	3,24	—	2,39	—
Sauerstoff	12	96	38,87	—	—	—
Chlor	2	71	28,74	28,88	—	28,22
		247	100,00.			

Die Bildung der Substanz geht also nach folgendem Schema vor sich :

$$C_{12}H_8O_{14} + PCl_5 = C_{12}H_8O_{12}Cl_2 + PO_2Cl_3.$$

Es werden eben nur 2 Aequivalente Sauerstoff gegen 2 Aeq. Chlor ausgetauscht. Ich schlage daher für die Verbindung den Namen *Oxychlorcitronensäure* vor.

Da nun ungefähr 3 Aeq. PCl_5 auf 1 Aeq. Citronensäure angewendet worden waren, so mufsten weitere Umsetzungsproducte gebildet werden. Die Einwirkung zerfällt demnach in mehrere Perioden, welche durch die auftretenden Erscheinungen wohl characterisirt sind.

1) Es entwickelt sich anfangs wenig Chlorwasserstoff, während sich das Gemenge erwärmt. Dieses wird durch Phosphoroxychlorid nach und nach feucht, endlich flüssig,

---

überhaupt keinen Grund angeben, wenn ich ihn nicht in einem Wägungsfehler suchen will. Eine Analyse, welche ich hier nicht angeführt, weil die correspondirende Phosphorbestimmung fehlt, ergab 29,7 pC. Kohlenstoff und 3,6 pC. Wasserstoff. Ich bin leider durch meine Abreise von Graz verhindert worden, mir über diesen Punkt Aufklärung zu verschaffen. Sollte die beobachtete Salzsäureentwickelung *Bedingung* für die Entstehung dieser Substanz sein, so wäre nur folgende Umsetzung möglich :

$$C_{12}H_8O_{14} + 2\ PCl_5 = C_{12}H_6O_{10}Cl_2 + 2\ PO_2Cl_3 + 2\ HCl.$$

Da aber die Formel $C_{12}H_6O_{10}Cl_2$ mit der Analyse nicht in Uebereinstimmung zu bringen ist, so habe ich mich vorläufig an die letztere gehalten und behalte mir vor, durch weitere Versuche diese Frage definitiv zu entscheiden.

nachdem die Citronensäure gröfstentheils verschwunden ist. Ein grofser Theil des PCl_5 bleibt noch unverändert. In diesem Stadium hört die Reaction auf, die Flüssigkeit erkaltet und giebt den Krystallbrei von Oxychlorcitronensäure.

2) Erwärmt man nun im Wasserbade so, dafs sich die Krystalle wieder lösen, so entwickelt sich Chlorwasserstoff in grofser Menge, eine Quantität PCl_5 verschwindet und die Flüssigkeit fängt an sich roth zu färben. Nach dem Erkalten erhält man weniger von Oxychlorcitronensäure, als anfangs. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs nun das Citrylchlorid, und zwar nach dem Schema:

$$C_{12}H_8O_{12}Cl_2 + 2\ PCl_5 = C_{12}H_5O_8Cl_3 + 2\ PO_2Cl_3 + 3\ HCl$$

entstanden ist*). Obgleich es mir bis jetzt nicht gelungen ist, diese Verbindung zu isoliren, glaube ich zu dieser Annahme berechtigt zu sein, weil die Flüssigkeit, aus der die Oxychlorcitronensäure durch Schwefelkohlenstoff entfernt ist, durch Behandlung mit Wasser neben Phosphor- und Aconitsäure Citronensäure liefert.

3) Versucht man durch weiteres Erwärmen alles PCl_5 verschwinden zu machen, so kann man eine dunkel kirschrothe Färbung der Flüssigkeit nicht vermeiden. Ohne Zweifel entsteht das Aconitylchlorid:

$$C_{12}H_5O_8Cl_3 + PCl_5 = C_{12}H_3O_6Cl_3 + PO_2Cl_3 + 2\ HCl,$$

oder vielleicht aus entstandener Aconitsäure:

$$C_{12}H_6O_{12} + 3\ PCl_5 = C_{12}H_3O_6Cl_3 + 3\ PO_2Cl_3 + 3\ HCl;$$

denn läfst man 3 Aeq. PCl_5 auf Aconitsäure wirken, so erhält man eine dunkel kirschrothe Flüssigkeit, aus der man durch Behandlung mit Wasser die Aconitsäure wieder herstellen kann. Diese rothe Chlorverbindung löst sich in

*) Möglich wäre es indessen, dafs die Oxychlorcitronensäure bei der höheren Temperatur in Aconitsäure und Chlorwasserstoff zerfiele und die erstere mit PCl_5 die weiteren Zersetzungsproducte lieferte.

Schwefelkohlenstoff. Dafs sie identisch ist mit der aus Citronensäure dargestellten, geht daraus hervor, dafs in dem Mafse, als die von der Verbindung $C_{12}H_8O_{12}Cl_2$ abfiltrirte Flüssigkeit stärker roth gefärbt ist, diese mit Wasser mehr Aconitsäure giebt. Zur Darstellung der Oxychlorcitronensäure wäre demnach 1 Aeq. PCl_5 hinreichend. Man würde sich aber vergeblich bemühen, eine reine Verbindung zu gewinnen, weil in diesem Falle immer etwas Citronensäure unverändert bliebe und diese nicht fortgeschafft werden könnte. Die verschiedenen Perioden der Einwirkung sind nämlich, wie leicht begreiflich, nicht strenge geschieden. Gleich anfangs entsteht durch Einwirkung des PCl_5 auf die schon gebildete Oxychlorcitronensäure wahrscheinlich das Citrylchlorid, und es bliebe dann kein Phosphorchlorid übrig, um die letzten Antheile der Citronensäure zu zerlegen. Man kann daher nicht vermeiden, dafs ein Theil der Verbindung verloren geht. Es dürfte am besten sein, bei ihrer Darstellung auf 1 Aeq. Citronensäure 2 Aeq. PCl_5 zu nehmen und eben so weit zu erwärmen, dafs bis zur Vollendung der Reaction die Masse flüssig bliebe.

Einwirkung der Oxychlorcitronensäure auf Anilin.

Bringt man Anilin auch nur tropfenweise zu Oxychlorcitronensäure, so ist die Reaction so heftig, dafs schwarze Zersetzungsproducte entstehen. Auch trockenes Ammoniakgas verwandelt sie in eine blasige schwarze Masse. Ich streute daher die gepulverte Chlorverbindung in kleinen Portionen auf Anilin; dabei ist die Einwirkung immer noch so lebhaft, dafs sich weifse Dämpfe, wahrscheinlich von chlorwasserstoffsaurem Anilin, und an Stellen, wo kleine Klümpchen mit Anilin in Berührung kommen, die schwarzen Verbindungen bilden. Nachdem auf diese Weise unter Umrühren so viel Oxychlorcitronensäure eingetragen war, dafs die Masse zähe wurde und

keine Einwirkung mehr erfolgte, erhitzte ich sie im Oelbade zum Schmelzen. Eine weitere Umsetzung schien hierbei nicht einzutreten. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit verdünnter Salzsäure und endlich mit Wasser ausgekocht, um unverbundenes Anilin und chlorwasserstoffsaures Anilin zu entfernen. Der Rückstand schmolz unter 100° und gab erkaltet eine braune amorphe und spröde Masse. Durch Behandlung mit Weingeist liefs sich diese in zwei Theile scheiden, von denen der eine sehr leicht, der andere sehr schwer löslich war, und bei dem Filtriren als strohgelbes Pulver zurückblieb. Dieses löste sich in viel kochendem Alkohol und krystallisirte beim Erkalten in feinen, blafs strohgelben Nadeln. Es gelang mir nicht, diese Verbindung vollständig zu entfärben. Versucht man diefs mit Thierkohle zu bewerkstelligen, so bleibt der gröfste Theil der Substanz in der Kohle.

I. 0,1838 Grm. dieser über Schwefelsäure getrockneten Nadeln gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt 0,4733 Grm. Kohlensäure und 0,0791 Grm. Wasser.

II. 0,2987 Grm. gaben 0,7751 Grm. Kohlensäure und 0,1283 Grm. Wasser.

Diese Zahlen stimmen mit der procentischen Zusammensetzung einer Verbindung $C_{36}H_{14}N_2O_6$, denn :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{36}	216	70,59	70,24	70,77
H_{14}	14	4,57	4,78	4,77
N_2	28	9,15	—	—
O_6	48	15,69	—	—
	306	100,00.		

Die Substanz bildet sich auf folgende Weise :

$$C_{12}H_8O_{12}Cl_2 + 2\ C_{12}H_7N = C_{36}H_{14}N_2O_6 + 2\ HCl + 6\ HO.$$

Das Aconitobianil, nämlich :

$$C_{12}H_6O_{12} + 2\ C_{12}H_7N - 6\ HO$$

hätte die gleiche Zusammensetzung.

Um zu ermitteln, ob die beschriebene Verbindung mit dem Aconitobianil identisch sei, versuchte ich dessen directe Bildung. Zu dem Ende wurde reine Aconitsäure mit 3 Aeq. Anilin im Oelbade langsam auf 140° erhitzt. Bei 130° ungefähr trat die Reaction ein, indem Wasser gebildet wurde; endlich schmolz die Masse ruhig zu einem orangegelben Syrup. Nach Abkühlen und wiederholtem Erhitzen auf 140° trübte sich die Masse, indem Krystalle des Aconitobianils entstanden. Zur Entfernung überschüssigen Anilins wurde die weiche Masse zuerst mit verdünnter Salzsäure gekocht. Nach dem Erkalten war sie spröde geworden und konnte gepulvert werden. In diesem Zustande wurde sie, mit kalter verdünnter Salzsäure übergossen, einige Zeit stehen gelassen, dann auf ein Filter gegeben, mit Wasser gewaschen, abgepreſst, und endlich mit kaltem Weingeiste behandelt. Die Lösung war braunroth, färbte sich, nachdem sie von dem gelben Rückstande abfiltrirt war, beim Eindampfen dunkler und hinterlieſs eine braune amorphe Masse. Der gelbe Rückstand, in viel kochendem Weingeiste gelöst, gab bei dem Erkalten strohgelbe Nadeln mit allen Eigenschaften der aus der Oxychlorcitronensäure erhaltenen.

I. 0,3031 Grm. der Nadeln gaben 0,7830 Grm. Kohlensäure und 0,1296 Grm. Wasser.

Das Verhältniſs von Kohlensäure zu Stickstoff ergab sich, bestimmt nach der von Gottlieb angegebenen Methode, wie 22,83 zu 1,29, oder 36 : 2,03.

II*). 0,3017 Grm. gaben 0,7820 Grm. Kohlensäure und 0,1304 Grm. Wasser.

*) Die analysirten Substanzen waren von zwei Darstellungen.

Auf 100 Theile berechnet enthielt die Substanz:

	I.	II.
Kohlenstoff	70,44	70,67
Wasserstoff	4,75	4,80
Stickstoff	9,29	—

In Zusammensetzung und Eigenschaften stimmt also diese Verbindung genau mit der, welche durch Einwirkung von Oxychlorcitronensäure auf Anilin entstanden ist. Die letztere ist demnach Aconitobianil.

Den Bianilen der dreibasischen Säuren entsprechen einbasische Anilsäuren. Die Aconitobianilsäure wäre:

$$\underset{\text{Aconitobianil.}}{C_{36}H_{14}N_2O_6} + 2\,HO = \underset{\text{Aconitobianilsäure.}}{C_{36}H_{16}N_2O_8}$$

Kocht man Aconitobianil mit Ammoniakflüssigkeit, so ist die Einwirkung sehr träge, weil sich die feinen Nadeln nur schwer mit der Flüssigkeit benetzen. Ich schlofs defshalb das Anil mit Ammoniakflüssigkeit in eine zugeschmolzene Röhre ein und erhitzte, bis es gelöst war. Die Flüssigkeit hatte sich etwas gelb gefärbt. Salzsäure fällte daraus die Säure als röthlich-weifsen flockigen Niederschlag, der in Wasser schwerlöslich, in Ammoniak und Weingeist leichtlöslich war. Es gelang mir nicht, die Substanz in Krystallform darzustellen. Der Niederschlag, welchen man erhält, wenn man eine Lösung der Säure in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, schwärzt sich so bald, dafs ich auf eine Analyse des Salzes verzichten mufste.

Es wurde erwähnt, dafs sowohl bei der Einwirkung der Oxychlorcitronensäure auf Anilin, als bei dem Erhitzen von Anilin mit Aconitsäure, neben dem Aconitobianil braune amorphe, in Weingeist leichtlösliche, in Wasser schwerlösliche Körper gebildet wurden. Sie schmolzen in kochendem Wasser und gaben bei Digestion mit Ammoniak an dasselbe eine Säure ab, welche durch Chlorwasserstoff gefällt wurde

Ebensowenig als ich diese zu reinigen vermochte, konnte ich aus dem in Ammoniak unlöslichen Theile einen reinen Körper darstellen. Nur um annähernd einen Schlufs auf die Natur des letzteren ziehen zu können, bestimmte ich in der aus Aconitsäure und Anilin dargestellten Substanz das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Stickstoff. Diese Bestimmung ergab 45,6 Vol. Kohlensäure auf 3 Vol. Stickstoff. Unter den drei in den Aniliden der Aconitsäure möglichen Verhältnissen von Kohlenstoff- zu Stickstoffäquivalenten

48 : 3
36 : 2
24 : 1

nähert sich das gefundene am meisten dem ersten, welches dem Aconitanilid entspricht. Sehr wahrscheinlichlich ist somit der fragliche Körper der Hauptmasse nach das Aconitanilid $C_{48}H_{21}N_3O_6$, dessen Bildungsweise in dem einen Falle

$$C_{12}H_8O_{12}Cl_2 + 3\ C_{12}H_7N = C_{48}H_{21}N_3O_6 + 6\ HO + 2\ HCl,$$

in dem andern

$$C_{12}H_6O_{12} + 3\ C_{12}H_7N = C_{48}H_{21}N_3O_6 + 6\ HO$$

wäre.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Citromonanilsäure.

Ueber das Verhalten von Phosphorchlorid gegen Amidsäuren sind bis jetzt keine Versuche bekannt. Abgesehen davon, dafs Versuche in dieser Richtung einiges Licht auf die Natur dieser merkwürdigen Verbindungen zu werfen versprachen, hatte ich in dem gegebenen Falle ein specielles Interesse, zu erfahren, wie sich das Radical der Citronensäure verhielt.

Läfst man PCl_5 und trockene gepulverte Citromonanilsäure auf einander wirken, so sind die äufseren Erscheinungen der Reaction ähnlich denen, welche ich bei Einwirkung

von Phosphorchlorid auf Citronensäure beobachtet habe. Es entwickelt sich Salzsäure und die Masse wird nach und nach flüssig. Nimmt man jedoch gleiche Aequivalente der beiden Verbindungen, so bleibt immer ein Theil der Säure unzersetzt. Ich brachte defshalb ein zweites Aequivalent PCl_5 hinzu, worauf die Citromonanilsäure, namentlich nach gelindem Erwärmen, vollständig zu einer gelben Flüssigkeit gelöst wurde; Wasser zersetzte dieselbe unter Bildung von Phosphorsäure in Chlorwasserstoff und einen weichen, in Wasser ziemlich schwer, in Weingeist leicht löslichen Körper. Die heifse wässerige Lösung setzte nach dem Erkalten kleine nadelförmige gelbe Krystalle ab. Diese wurden mehrere Male aus Wasser und sehr verdünntem Weingeiste umkrystallisirt; es war aber nicht möglich, sie farblos darzustellen *).

I. 0,3078 Grm. der Krystalle über Schwefelsäure getrocknet gaben verbrannt 0,7019 Grm. Kohlensäure und 0,1158 Grm. Wasser.

II. 0,2983 Grm. von einer zweiten Darstellung gaben 0,6817 Grm. Kohlensäure und 0,1087 Grm. Wasser.

Die Substanz gab 30,42 Vol. Kohlensäure auf 1,26 Vol Stickstoff. Sie enthält also 24 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Stickstoff.

Daraus leitet sich die Formel $C_{24}H_9NO_8$ ab, denn diese verlangt in 100 Theilen:

---

*) Ich mochte das Phosphoroxychlorid abdestilliren, oder nicht, das Resultat blieb in Bezug auf diese Verbindung dasselbe. Die Chlorverbindung scheint daher eine ziemlich grofse Beständigkeit zu besitzen, und ich hoffe sie noch rein darstellen zu können, wenn ich mehr Material zur Verfügung haben werde.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{24}	144	62,34	62,18	62,32
H_9	9	3,90	4,16	4,05
N	14	6,06	—	6,02
O_8	64	27,70	—	—
	231	100,00.		

Dieser Körper löst sich in verdünnter Ammoniakflüssigkeit sehr leicht mit Purpurfarbe und wird durch salpetersaures Silberoxyd in rosenrothen Flocken gefällt. Eine derartige möglichst neutrale Lösung wurde mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, wobei sich die Farbe sehr wenig änderte, endlich zwischen Filtrirpapier abgepreſst und über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande bildete er ein rothbraunes Pulver.

0,2944 desselben hinterlieſsen nach dem Glühen 0,0937 Grm. Silber, entsprechend 31,83 pC.

Die Formel $C_{24}H_8AgNO_8$ verlangt 31,97 pC. Silber.

Die Substanz ist demnach eine einbasische Säure von der Zusammensetzung der Aconitomonanilsäure : aus Anilin und Aconitsäure entstanden gedacht :

$$C_{12}H_7N + C_{12}H_6O_{12} - 4\ HO\ ^{*)}.$$

Ich war leider vorläufig nicht im Stande, das Chlorid, aus dem diese Säure durch Einwirkung von Wasser hervorgegangen ist, zu isoliren. Dennoch können die Umsetzungen kaum in anderer als folgender Weise stattgefunden haben :

$$\underset{\text{Citromonanilsäure}}{C_{24}H_{11}NO_{10}} + 2\ PCl_5 = C_{24}H_8NO_6Cl + 2\ PO_2Cl_3 + 3\ HCl$$

$$C_{24}H_8NO_6Cl + 2\ HO = \underset{\text{Aconitomonanilsäure.}}{C_{24}H_9NO_8} + HCl$$

*) Die Säure unterscheidet sich in ihrem Verhalten von der entsprechenden einbasischen Citromonanilsäure dadurch, daſs sie nicht, wie letztere, unter denselben Verhältnissen das Silbersalz der zweibasischen Säure giebt.

Wenn nach dem Vorstehenden über Zusammensetzung der Säure kein Zweifel obwalten kann, so bleibt doch noch die Frage offen, ob dieselbe wirklich ein Anilid der Aconitsäure ist, oder ob blofs eine damit isomere Substanz.

Da ich Aconitomonanilsäure bei directer Einwirkung von Anilin auf Aconitsäure nicht erhielt, so blieb mir nur übrig, aus der fraglichen Substanz, oder einer damit nahe zusammenhängenden, eine erwiesenermafsen aus der Aconitsäure abgeleitete Verbindung darzustellen; oder, auf die vorliegenden Verbindungen angewandt : gäbe die Chlorverbindung

$$C_{24}H_8NO_6Cl + C_{12}H_7N$$

$$\underset{\text{Aconitobianil}}{C_{36}H_{14}N_2O_6} + HCl,$$

so wäre der Schlufs erlaubt, dafs sowohl die Chlorverbindung, als die durch Einwirkung von Wasser daraus entstehende Säure, das Radical der Aconitsäure enthielt.

Der Versuch bestätigte die Vermuthung. Von der durch Umsetzung der Citromonanilsäure mit PCl_5 erhaltenen Flüssigkeit, bestehend aus der erwähnten Chlorverbindung und PO_2Cl_3, wurde abwechselnd mit Anilin tropfenweise in eine Schale gebracht. Die Einwirkung war natürlich sehr lebhaft. Das Product, mit Weingeist ausgezogen, hinterliefs ein gelbes Pulver, welches, aus heifsem Weingeist umkrystallisirt, Nadeln von Aconitobianil gab.

Salmiake der negativen Reihe und Amide der Amidsäuren.

Die Formeln Gerhardt's sind der Ausdruck der Umsetzungen und nicht der Atomgruppirungen. Da sich die meisten Reactionen auf eine Auswechselung der Elemente in Wasser, Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Ammoniak gegen andere Elemente oder Gruppen derselben zurückführen lassen, so bedient sich Gerhardt dieser als (Umsetzungs-)Typen, um die chemischen Verbindungen in übersichtliche Reihen

zu bringen. In diesem Sinne möge das Folgende aufgefafst werden.

Durch Einwirkung von Citronensäure auf Anilin bei höherer Temperatur entsteht neben Wasser die einbasische Citromonanilsäure. Leitet man mit Gerhardt die Citronensäure vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ ab, so mufs hier sowohl eine Spaltung dieses Wassertypus, als eine Auswechselung von Wasserstoff in Ammonium gegen die Gruppe $C_{12}H_5O_8$ stattgefunden haben; dieses versinnlichet das Schema:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + C_{12}H_5, H, H, N = 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5, C_{12}H_5O_8, N\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Citromonanilsäure.

Sind die Verbindungen von der Art der Citromonanilsäure wirklich Säuren in der Reihe der sogenannten Ammoniumoxydhydrate, so müssen ihnen Salmiake entsprechen, deren Verhalten ähnlich wäre dem der Chloride aus der Reihe der einbasischen Säuren. Ich war so glücklich, die Erste dieser Verbindungen, wenn auch bis jetzt nicht isolirt, so doch in ihrer Entstehungs- und Umsetzungsart nachweisen zu können. Sie ist:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5, C_{12}H_3O_6, N\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5, C_{12}H_3O_6, N\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Phenyl-aconityl-ammoniumchlorid. — Phenyl-aconityl-ammoniumoxydhydrat, oder Aconitomonanilsäure.

Diese Verbindung ist in der negativen Reihe der Ammoniumchloride das, was das Hofmann'sche Methyl-äthyl-amyl-phenylammoniumjodid in der positiven ist. Die Umsetzung, welche letzteres mit Silberoxydhydrat erfährt, ist ganz analog der obigen:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5, C_2H_3, C_4H_5, C_{10}H_{11}, N\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5, C_2H_3, C_4H_5, C_{10}H_{11}, N\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Die Verschiedenheit der an die Stelle des Wasserstoffs tretenden Radicale bedingt nothwendig den verschiedenen

Character der entsprechenden Chlor- und Oxydhydratverbindungen. Während die Chlorverbindung der angeführten Bas durch Einwirkung von Salzsäure auf das Oxydhydrat entstünde, könnte die obige Säure nur durch Phosphorchlorid oder ähnliche Substanzen in das Chlorid übergeführt werden. Bei der einen Verbindung finden wir eine entschiedene Neigung, Wasserstoff gegen Säureradicale auszuwechseln, in der andern wird dieser leicht durch Metalle ersetzt. Würde man sie zusammenbringen, so hätte man ein Salz vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, worin 1 Atom Wasserstoff durch das Ammonium der Säure, das andere durch das Ammonium der Basis ersetzt wäre. Für die Citromonanilsäure existirt folgende Verbindung :

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5, & C_{12}H_5O_8, & N\\ C_{12}H_5, & H, & HH, & N\end{matrix}\right\}O_2$$

Citromonanilsaures Anilin.

Das analoge Verhalten der Amidsäuren und gewöhnlichen Säuren liefs vermuthen, dafs sie ebenfalls Amide gäben.

Erhitzt man Citromonanilsäure mit Anilin bis ungefähr 150°, so wird Wasser abgegeben. Der Rückstand, aus Weingeist umkrystallisirt und nöthigenfalls mit Thierkohle gereinigt giebt farblose sechsseitige Tafeln.

0,2105 Grm. der in dieser Weise dargestellten Verbindung lieferten bei der Verbrennung 0,5144 Grm. Kohlensäure und 0,0964 Grm. Wasser. Ihre procentische Zusammensetzung stimmt genau mit der des Citrobianils :

	gefunden	Citrobianil $C_{36}H_{16}N_2O_8$
Kohlenstoff	66,65	66,66
Wasserstoff	5,08	4,94.

Die Substanz löste sich durch Kochen mit Ammoniakflüssigkeit. Chlorwasserstoff fällte daraus einen weifsen käsigen Niederschlag, der, aus Weingeist krystallisirt, die seideglänzenden Nadeln von Citrobianilsäure gab. Diese Eigen-

schaften beweisen die Identität des Anilids der Citromonanilsäure mit dem schon früher von mir als Citrobianil beschriebenen Körper.

So wie die Anilide gewöhnlicher einbasischer Säuren aus Säure und Base unter Bildung von 2 Atomen (= 1 Molekül) Wasser entstehen, so auch hier. Sind die Bildungsvorgänge analog, so müssen auch die Formeln, welche diese ausdrücken sollen, analog sein. Um unnöthig complicirte Formeln zu vermeiden, setze ich im Folgenden für $C_{12}H_5$ (Phenyl) Ph und für $C_{12}H_5O_8$ (Citryl) Ci''', wobei die drei Striche bedeuten, dafs diese Gruppe gegen 3 Atome Wasserstoff ausgewechselt wird. Der Ausdruck obiger Reaction wäre demnach :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Ph,\ Ci'''\ N}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ph}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ph,\ Ph}\\ \mathrm{Ci'''N}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}N;$$

Citromonanilsäure — Anilid der Citromonanilsäure

ebenso entsteht nach den beschriebenen Versuchen aus :

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5, C_{12}H_3O_6, N\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5, C_{12}H_3O_6, \begin{matrix}C_{12}H_5\\ N\end{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}N,$$

Phenyl-aconityl-salmiak — Aconitobianil

identisch mit der durch Erhitzen von Aconitsäure mit Anilin darstellbaren Verbindung.

Aus dem Citrobianil entsteht durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser unter Vermittelung von Ammoniak :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Ph}\\ \mathrm{Ph,\ Ci''',\ N}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\mathrm{(H)(H)(Ph)(Ph,\ Ci''',\ N)N}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}O_2$$

Citrobianilsäure.

Auch die Citrobianilsäure giebt durch Erhitzen mit Anilin ein Anilid, welches aus Weingeist in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

0,2559 Grm. von diesen gaben 0,6454 Grm. Kohlensäure und 0,1289 Grm. Wasser. In 100 Theilen :

	gefunden	berechnet nach der Formel $C_{48}H_{23}N_3O_8$
Kohlenstoff	68,78	69,06
Wasserstoff	5,59	5,52.

Eigenschaften und Zusammensetzung lassen erkennen, dafs dieses Anilid der Citrobianilsäure identisch ist mit dem sogenannten *) Citranilid. Folgendes Schema versinnlicht seine Bildung :

$$\underbrace{(H)(H)(Ph)(Ph, Ci''', N)\left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Citrobianilsäure.}} + \left.\begin{matrix}Ph\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \underbrace{(H)(H)(Ph)(Ph, Ci''', N)\left.\begin{matrix}Ph\\N\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilid der Citrobianilsäure.}}$$

Diese Bildungsweise des Citranilids schien mir den Schlufs zu rechtfertigen, dafs dieses als das Anilid der Citronensäure gar nicht betrachtet werden könne. Diefs als richtig angenommen, müssen bei der Zerlegung des Citranilids als nächste Zersetzungsproducte Anilin und Citrobianilsäure (und nicht Citronensäure) auftreten.

Reines Citranilid wurde, mit Ammoniakflüssigkeit in einer zugeschmolzenen Röhre eingeschlossen, auf 165° erhitzt. Das Citranilid hatte sich dabei gelöst und die Flüssigkeit gelblich gefärbt. Bei dem Oeffnen der erkalteten Röhre bemerkte ich keine Gasausströmung. Nach Vertreibung des Ammoniaks durch Erwärmen gab die Flüssigkeit mit Chlorkalk die bekannte Reaction auf Anilin. Salzsäure fällte daraus eine weifse Substanz, welche in Wasser schwer, in Ammoniak und Weingeist sehr leicht löslich war, und aus letzterem in kugelförmig gruppirten Nadeln krystallisirte. Diefs sind Eigenschaften der Citrobianilsäure. Die Menge derselben entsprach dem Ansehen nach ungefähr der des angewandten Citranilids, war aber zu gering, als dafs ich davon hätte eine Analyse machen können. Die Reaction war demnach, das Ammoniak als unwesentlich aufser Acht gelassen :

*) Der Kürze wegen behalte ich die alten Namen bei.

$$(H)(H)(Ph)(Ph, Ci''', N)\begin{matrix}Ph\\N\\H\end{matrix}\Big\}N + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O_2 = \begin{matrix}Ph\\H\\H\end{matrix}\Big\}N + (H)(H)(Ph)(Ph, Ci''', N)\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\Big\}O_2$$

Citranilid. Citrobianilsäure.

Citrobianilsäure, in offenen Gefäfsen erhitzt, zerfällt in Wasser und Citrobianil :

$$(H)(H)(Ph)(Ph, Ci''', N)\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\Big\}O_2 = Ph, Ci''', \begin{matrix}Ph\\N\\H\end{matrix}\Big\}N + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O_2.$$

In verschlossenen Gefäfsen ist die Reaction eine andere : es wird nämlich Anilin und höchst wahrscheinlich zunächst Citromonanilsäure gebildet, denn Citrobianil ist ja das Anilid der Citromonanilsäure. Am einfachsten erscheint diefs, wenn man sich die Citrobianilsäure in der obigen Weise zerfällt denkt, und nun die Einwirkung von Wasser auf Citrobianil betrachtet :

$$Ph, Ci''', \begin{matrix}Ph\\N\\H\end{matrix}\Big\}N + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O_2 = \begin{matrix}Ph\\H\\H\end{matrix}\Big\}N + Ph, Ci''', \begin{matrix}N\\H\end{matrix}\Big\}O_2 \; *)$$

Citrobianil. Citromonanilsäure.

Erhitzt man Citrobianil mit verdünnter Salzsäure in einer verschlossenen Röhre kurze Zeit auf 160°, so erhält man nach dem Erkalten eine farblose Flüssigkeit, die beim Eindampfen Nadeln von chlorwasserstoffsaurem Anilin (geben mit Chlorkalk die Reaction auf Anilin; concentrirte Kalilösung scheidet

*) Ich bin in den Formeln der Anilide der Citronensäure, mit Ausnahme der Citromonanilsäure, von der Schreibweise Gerhardt's abgewichen, weil ich dadurch in die eben besprochenen Umsetzungen mehr Uebersichtlichkeit zu bringen glaubte. Die Formel Gerhardt's für das Citranilid z. B.

$$3\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\C_{12}H_5\\H_3\end{matrix}\Big\}N_3$$

ist zwar einfacher; man kann aber daraus weder entnehmen, dafs die Verbindung das Anilid der Citrobianilsäure ist, noch einsehen, dafs es einer dreimaligen Umsetzung mit Wasser bedarf, um die Citronensäure zu regeneriren.

Anilin, Schwefelsäure Chlorwasserstoff ab) und eine gummiartige Säure hinterläfst. Nebst dieser Flüssigkeit findet sich in der Röhre eine weiche Masse, welche durch **Kochen** mit Wasser einen schwer löslichen krystallinischen Körper giebt. Man kann darin unverändertes Citrobianil und Citrobianilsäure nachweisen. Was die gummiartige Substanz anlangt, so ist kein Zweifel, dafs sie der Hauptmasse nach aus Citromonanilsäure besteht; jedoch diefs nachzuweisen, war mir bei der geringen Menge nicht möglich, weil Citromonanilsäure, wenn sie nicht rein ist, in kleinen Quantitäten sehr schwer in characteristischen Krystallen zu erhalten ist.

So wie also das Citranilid durch aufeinander folgende Wechselzersetzung zwischen Citronensäure, Citromonanilsäure und Citrobianilsäure mit Anilin entsteht, so geht es durch diese Verbindungen in umgekehrter Reihe, durch Umsetzung mit Wasser, unter beständiger Abscheidung von Anilin, in Citronensäure über.

Bei der Darstellung der Anilide der Citronensäure, durch Erhitzen dieser mit Anilin, erhält man immer Citromonanilsäure, Citrobianil und Citranilid zugleich, selbst wenn Anilin genug vorhanden wäre, um Citranilid für sich zu bilden. Citrobianil bildet gewöhnlich die Hauptmasse. Nach dem Vorstehenden läfst sich dieses sehr einfach erklären :

$$\underset{\text{Citronensäure.}}{C_{12}H_8O_{14}} + C_{12}H_7N - 2\,HO = \underset{\text{2bas. Citromonanilsäure.}}{C_{24}H_{13}NO_{12}}\,; \quad C_{24}H_{13}NO_{12} - 2\,HO = \underset{\text{1bas. Citromonanilsäure.}}{C_{24}H_{11}NO_{10}}$$

Ein Theil der letzteren bleibt unverändert, ein anderer bildet :

$$C_{24}H_{11}NO_{10} + C_{12}H_7N - 2\,HO = \underset{\text{Citrobianil}}{C_{36}H_{16}N_2O_8}$$

$$\underset{\text{2bas. Citromonanilsäure}}{C_{24}H_{13}NO_{12}} + C_{12}H_7N - 2\,HO = \underset{\text{Citrobianilsäure}}{C_{36}H_{18}N_2O_{10}},$$

ein Theil davon giebt Citrobianil;

ein zweiter :

$$C_{36}H_{18}N_2O_{10} + C_{12}H_7N - 2\,HO = C_{48}H_{23}N_3O_8$$

Citranilid.

Es scheint daraus zu folgen, dafs mehr Citranilid und weniger Citrobianil durch langsames, und das umgekehrte Verhältnifs durch rasches Erhitzen erzielt werden müfste, weil im letzten Falle die gebildete Citrobianilsäure rasch unter Wasserabgabe in Citrobianil übergeführt würde, ohne Zeit zu finden, mit Anilin sich in Citranilid und Wasser umzusetzen. Diefs natürlich unter der Voraussetzung, dafs Citranilid durch directe Vereinigung von Anilin mit Citrobianil

$$C_{36}H_{16}N_2O_8 + C_{12}H_7N = C_{48}H_{23}N_3O_8$$

nicht entstehen könnte, was erst zu versuchen wäre.

Beziehungen zwischen Citronensäure, Aconitsäure und Itaconsäure.

In Formeln ausgedrückt, erscheinen nach den beschriebenen Umsetzungen die Beziehungen zwischen Citronensäure und Aconitsäure in folgender Weise :

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_4Cl_2 + PO_2Cl_3.$$

Die Umwandlung der Oxychlorcitronensäure in Aconitsäure und Chlorwasserstoff würde vielleicht noch mehr veranschaulicht durch die Formel*) :

---

*) Wäre diese Formel der richtige Ausdruck der Umsetzung, so würde eine Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ kaum darstellbar sein. Für sie spricht die Umwandlung der Citro- in Aconitomonanilsäure unter Vermittelung von PCl_5; die Rückbildung der Oxychlorcitronensäure in Citronensäure durch Wasser läfst sich damit eben so gut darstellen :

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8Cl_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 2\,HO = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 2\,HCl.$$

Die Oxychlorcitronensäure hat bis jetzt kein Analoges in der Reihe der Säurehydrate.

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6Cl_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_6\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 2\ HCl.$$

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_6Cl_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 2\ C_{12}H_7N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5,\ C_{12}H_3O_6,\ N\\H\end{matrix}\right\}N + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Aconitobianil.

$$C_{12}H_5,\ C_{12}H_3O_6,\ \left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2\ PCl_5 = C_{12}H_5,\ C_{12}H_3O_6,\ \left.\begin{matrix}N\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\ PO_2Cl_3 + 3\ HCl$$

Citromonanilsäure. Phenyl-aconityl-salmiak.

$$C_{12}H_5,\ C_{12}H_3O_6,\ \left.\begin{matrix}N\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C_{12}H_5,\ C_{12}H_3O_6,\ \left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Aconitomonanilsäure.

Die Zusammensetzung der Aconitomonanilsäure und des Aconitobianils stellt aufser Zweifel, dafs die Aconitsäure eine dreibasische Säure ist. Die Aconitsäure ist demnach in der That:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_6\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 - 2\ HO$$

Aconitsäure. Citronensäure.

Dieses Resultat bewog mich, zu versuchen, ob man durch Erhitzen von Aconitsäure mit Wasser die Citronensäure wiederherstellen könnte.

Reine Aconitsäure wurde mit so viel Wasser, dafs bei gewöhnlicher Temperatur ein Theil der Säure ungelöst blieb, in eine zugeschmolzene Röhre eingeschlossen und im Oelbade erhitzt. Blieb man bei Temperaturen stehen, welche 100° nicht sehr bedeutend überstiegen, so krystallisirte beim Erkalten wieder unveränderte Aconitsäure. Ich erhitzte endlich bis 180°. Nach dem Erkalten bildeten sich schöne Krystalle von Itaconsäure, und bei dem Oeffnen der Röhre entwich ein Gas mit Heftigkeit. Die Flüssigkeit hatte sich kaum gelblich gefärbt.

Zur Untersuchung des Gases wurden gegen 200 Mgrm. Aconitsäure mit verhältnifsmäfsig viel Wasser in einer Glasröhre, welche nach Vertreibung der Luft durch Kochen zu-

geschmolzen war, auf 180° erhitzt. Das gebildete Gas wurde nach Bunsen's Methode analysirt.

In den folgenden Tabellen ist das beobachtete Volumen, corrigirt bezüglich der Calibrirung der Röhre und des Fehlers des Meniscus, angegeben. Bei der Angabe des Drucks ist die Quecksilbersäule des Rohrs und die Spannkraft des Wasserdampfs in Rechnung gebracht.

Absorptionsrohr.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. red. auf 1 M. u. 0°
Atmosphärische Luft	32,1	0,7202	5°,5	22,66
Mit dem Gase . . .	72,6	0,6613	3 ,7	47,37
Nach Absorption d. CO_2	33,0	0,7240	5 ,5	23,42

Eine kleine Quantität Wasser, welche mit dem Gase in das Absorptionsrohr gekommen war, verhinderte eine genaue Ablesung. Zur Ermittelung, ob der Ueberschufs des nach der Absorption der CO_2 zurückgebliebenen Gases von einem zweiten, durch Zersetzung der Aconitsäure entwickelten Gase herrührte, oder nicht, wurde das Gas nach Absorption der Kohlensäure in ein Eudiometer gebracht und mit Knallgas gemengt.

Eudiometer.

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. red. auf 1 M. u. 0°
Anfangsvolum . .	85,9	0,1762	4°,0	14,92
Nach der Explosion	86,9	0,1748	3 ,9	14,98

Das entwickelte Gas war demnach reine Kohlensäure. Die Flüssigkeit war völlig farblos geblieben und gab, nach Verdunsten des Wassers, Krystalle von reiner Itaconsäure. Da bei dieser Zersetzung Nichts als Kohlensäure und Itaconsäure gebildet wurde, so mufs dieselbe folgende

$$C_{12}H_3O_6 \left. \begin{matrix} \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_6 = C_{10}H_4O_4 \left. \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4 + C_2O_2,\ O_2$$

und die Itaconsäure zweibasisch sein.

Bemerkenswerth ist hierbei, dafs durch Wegnahme einer Verbindung vom Typus $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ die Sättigungscapacität der Aconitsäure um 1 herabgestimmt wurde.

Die Producte, welche bei der trockenen Destillation der Citronensäure aufser diesen Verbindungen und der, mit der Itaconsäure isomeren Citraconsäure entstehen, verdanken ihren Ursprung nebenlaufenden Zersetzungen.

Citronensäure in einer verschlossenen Röhre mit Wasser erhitzt, erleidet bei Temperaturen, wo Aconitsäure vollständig in die genannten Verbindungen zerfällt, keine bemerkbare Zersetzung. Die Rückbildung der Citronensäure aus Aconitsäure scheint daher auf dem angegebenen Wege nicht möglich zu sein.

Die Formeln, welche Gerhardt für diese drei Säuren aufgestellt hat, finden in diesen Versuchen ihre Bestätigung *).

In seinem, an schönen Ideen so reichen Werke, *Méthode de Chimie*, kommt Laurent bei Gelegenheit von Betrachtungen über Verbindungen von der Art derjenigen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden, zu dem Schlusse, dafs sowohl meine Ansichten über die Natur der Citromonanilsäure, als die Formel, welche Strecker für die Basicität der gepaarten Verbindungen aufgestellt hat, unrichtig wären.

*) Höchst interessant sind die kürzlich von Wöhler mitgetheilten Beobachtungen Magee's über die Substanzen, welche durch Lösung von citronensaurem Silberoxyd in Ammoniak gebildet werden. Es fällt sehr schwer, nach den wenigen Angaben eine Erklärung der Erscheinungen versuchen zu wollen. Jedenfalls glaube ich daraus nicht den Schlufs ziehen zu müssen, dafs die Citronensäure mehr als 3 Atome Basis sättiget.

Laurent schliefst (S. 310) folgendermafsen: Verbindungen von der Zusammensetzung A''' + B — 2 HO *) sind zweibasische Säuren. Wenn zweibasische Säuren 2 HO abgeben, so verlieren sie die Fähigkeit, Basen zu sättigen. Die einbasische Citromonanilsäure ist A''' + B — 4 HO, folglich sollte sie eine indifferente Substanz sein. Da sie nun in der That eine Säure ist, so sucht Laurent diese scheinbare Anomalie dadurch zu erklären, dafs er annimmt, die bezeichnete Substanz sei eigentlich zweibasische Aconitomonanilsäure und das von mir für *neutrales* Silbersalz Gehaltene sei vielmehr das *saure*. Die zweibasische Aconitomonanilsäure hätte nämlich die gleiche procentische Zusammensetzung mit der obigen:

$$\underset{\text{Citronensäure.}}{C_{12}H_8O_{14}} + C_{12}H_7N - 4\,HO = \underset{\text{Aconitsäure.}}{C_{12}H_6O_{12}} + C_{12}H_7N - 2\,HO$$

Wäre Laurent's Annahme richtig, so müfste die fragliche Säure, mit Anilin erhitzt, ein höheres Anilid der *Aconitsäure* geben. Es entsteht aber Citrobianil, welches sich vom Aconitobianil sowohl durch Zusammensetzung als Eigenschaften so wesentlich unterscheidet, dafs eine Verwechselung nicht möglich ist. Weiteres zeigt die in dieser Abhandlung beschriebene Aconitomonanilsäure dasselbe Verhältnifs wie die einbasische Citromonanilsäure. Sie ist ebenfalls A''' + B — 4 HO und sättigt dennoch 1 Atom Basis. Hier kann man nun nicht mehr zu einer dritten Säure seine Zuflucht nehmen, die, so wie Aconitsäure aus Citronensäure, aus Ersterer durch Abgabe von 2 HO entstünde. Aus diesen Versuchen folgt also:

Die „Citromonanilsäure" ist eine Anilidsäure der Citronensäure und nicht der Aconitsäure **).

---

*) A''' bedeutet eine dreibasische Säure, B ein Ammoniak.

**) Die zweibasische Citromonanilsäure konnte ich nur in ihrem Silbersalze nachweisen, welches entsteht, wenn man eine wässerige Auf-

Nicht alle zweibasischen Säuren verlieren durch Abgabe von 2 HO ihre ganze Basicität.

Die Formel, welche Strecker für die Basicität der gepaarten Verbindungen aufgestellt hatte, nämlich :

$$B = b + b' - \frac{n}{2}$$

ist auch im gegebenen Falle gültig.

Ich beabsichtige, die Versuche über Citronensäure fortzusetzen und das Mangelhafte in dieser Arbeit zu ergänzen.

Schliefslich erlaube ich mir, Hrn. Prof. Gottlieb, in dessen Laboratorium der gröfste Theil dieser Versuche ausgeführt wurde, meinen Dank für seinen freundlichen Rath auszudrücken.

Heidelberg, im Januar 1856.

---

lösung der einbasischen Säure mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyde fällt. Wäre die neutrale Auflösung der einbasischen Säure in Ammoniak die Lösung des Ammoniaksalzes der *einbasischen* Säure, so müfste sie nach der Fällung mit dem Silbersalze sauer reagiren, denn in diesem Falle wäre die Reaction folgende :

$$C_{24}H_{10}NO_{9},\ H_4NO + 2\ (NO_5,\ AgO) + 2\ HO$$
$$= C_{24}H_{11}NO_{10},\ 2\ AgO + NO_5,\ H_4NO + NO_5HO.$$

Der Versuch ergab aber, dafs die Lösung auch nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd neutral bleibt. Neutralisirt man aber eine wässerige Auflösung von einbasischer Citromonanilsäure mit Ammoniak, so ist das Salz der zweibasischen Säure in Lösung. Es scheint mir wahrscheinlich, dafs die einbasische Säure durch blofses Auflösen in Wasser in die zweibasische übergeführt wird.

Zur näheren Kenntnifs der Muschelschalen, des Byssus und der Chitinfrage;

von *J. Schlofsberger* in Tübingen.

I. Die Muschelschalen.

Die Forschungen der Mikroscopiker, obenan die von Carpenter und Bowerbank, haben erwiesen, dafs die Schalen der Acephalen meist aus mindestens zweierlei im feineren Bau verschiedenen Schichten bestehen; die chemischen Analysen aber hatten bisher diesen von der Histologie gegebenen Wink nicht beachtet. Die Ausarbeitung des betreffenden Abschnittes meiner vergl. Thierchemie veranlafste mich defshalb zu einer experimentellen Prüfung der Frage, *ob und in wie weit der Verschiedenheit in der Textur auch Mischungsabweichungen zur Seite gehen.*

Meine in dieser Richtung angestellten Versuche beschränken sich bis jetzt auf die gemeine Auster. Unter den Pfunden von Schalen, die mir zur Verfügung standen, liefsen sich einzelne Exemplare, namentlich der flachen Deckelschalen auslesen, in welchen nicht allein mit dem unbewaffneten Auge *dreierlei* Bestandtheile unterschieden, sondern auch auf einfach mechanische Weise so von einander getrennt werden konnten, wie es eine genaue Analyse jeder einzelnen (anatomischen) Substanz erheischt. Es versteht sich von selbst, dafs die Schalen zuvor sorgfältig gewaschen und gebürstet wurden, denn bei keinen andern Muscheln ist wohl die Reinigung so unerläfslich, als eben bei der Auster (wegen des schuppigblätterigen Schalenbaus).

Die *dreierlei anatomischen* Bestandtheile, die, wie mir scheint, bei der Auster auch von den Histologen noch nicht

mit der gehörigen Schärfe unterschieden wurden, sind die folgenden:

A. Die innerste, *glänzende*, glatte, *halbdurchscheinende* weifse Lage: *Perlmutterschicht*, subnacreous substance von Carpenter*).

B. Die durch ihre *braune* Farbe ausgezeichneten harten *Schuppen*, welche an den Deckelschalen als *Randbesetzung* der vielen über einander geschichteten Schalenblätter bemerkbar sind und dachziegelförmig über einander hervorragen: Carpenter's prismatic cellular substance.

C. Eine *kreideweifse, glanzlose, undurchsichtige* und *zerreibliche* Masse, da und dort zwischen den Schalenlamellen eingelagert; ich nenne sie die *kreideartige Schicht*. Ihre Menge war in den verschiedenen Austern sehr wechselnd; in einzelnen schimmerte eine beträchtliche Masse davon unter der Perlmutterschicht, in der Nähe des Muskeleindrucks der letzteren, durch; in anderen war sie sparsamer, wurde aber immer vorgefunden, nachdem einmal die Aufmerksamkeit auf sie gerichtet war. Sie ist wohl die Substanz, welche mehrere Naturforscher für eine Ablagerung von beinahe reinem CO^2CaO gehalten haben; wir werden bald sehen, wie irrig diese Auffassung ist.

Alle drei Substanzen hinterliefsen beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure ein organisches Skelet, das bei A und C structurlos oder undeutlich gestreift, bei B eher zellig genannt werden konnte (siehe weiter unten); bei B war dasselbe stark gefärbt, bei A und C farblos. Das Pigment bei B gehört entschieden der häutigen Grundlage an, war aber nicht in Körnerform darin abgelagert, sondern ganz gleichförmig verbreitet.

*) Cyclopaed. of anatomy. Vol. IV, article shell.

1. *Die Mineralstoffe der Austernschale und Quantitäten ihres organischen Skelets.*

Bei jeder der isolirten Schalensubstanzen (A, B, C) wurde nach der Trocknung bei 120° bestimmt : a. die CO^2 im Fresenius-Will'schen Apparat; b. die Menge des weifsgebrannten fixen Rückstandes nach dem Glühen (unter schliefslichem Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak). Die CO^2 wurde allein an CaO gebunden berechnet, nachdem mehrfache specielle Bestimmungen der MgO ergeben hatten, dafs deren Menge in diesen Schalen kaum 0,3 bis 0,5 pC. betrug; sie konnte also vernachlässigt werden.

Das Verhältnifs der Mischungstheile *derselben* Schalenschicht war bei verschiedenen Austern nicht genau dasselbe, doch stellte sich die Breite der Schwankungen als keine beträchtliche heraus. Am gröfsten waren die letzteren noch bei der Perlmutterschicht, in welcher die Mengen des CO^2CaO zwischen 94 und 98 pC. bei verschiedenen Exemplaren wechselten.

A. *Perlmutterschicht :*

41,7 pC. CO^2 entsprechend 94,7 pC. CO^2CaO; 2,2 pC. organische Materien (aus dem Glühverlust berechnet); 3,1 pC. andere Salze (und Verlust), durch Subtraction gefunden.

43,25 pC. CO^2 entsprechend 98,2 pC. CO^2CaO; 0,8 pC. organische Materie; 0,8 pC. andere Salze.

B. *Braune Schuppensubstanz :*

39,2 pC. CO^2 entsprechend 89,09 pC. CO^2CaO; 6,27 pC. organische Materie; 4,64 pC. andere Salze.

C. *Kreideartige Zwischensubstanz :*

39,0 pC. CO^2 entsprechend 88,59 pC. CO^2CaO; 4,70 pC. organische Materie; 6,71 pC. andere Salze.

Vorstehende Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dafs den Structurverschiedenheiten wenigstens in der Austerschale

auch Differenzen in der Mischung entsprechen; wir werden bei der Betrachtung des organischen Skelets sehen, dafs dieselben nicht allein quantitativer Art sind. Die Perlmutterschicht ist am reichsten an Mineralstoffen; die Substanzen B und C stimmen trotz des abweichenden Baues und der verschiedenen Farbe in den obigen Punkten (CO^2CaO u. s. w.) eher überein; nicht so in der organischen Materie.

Ich füge bei, dafs ich in keiner Bivalvenschale, in keinem Gasteropodengehäuse, soweit mir solche zur Untersuchung kamen, vergeblich nach *Phosphorsäure* und *Alkalien* suchte, wenn ich gröfsere Quantitäten davon in Arbeit nahm. Sind auch die Mengen der PO^5 und der Alkalien meist so unbedeutend, dafs ihre Bestimmung schwierig wird, so scheint mir doch der Nachweis ihrer Gegenwart von Interesse. Man denke an die bedeutende Rolle, welche die Mollusken in der Geologie spielen, und andererseits an den vielleicht auch nie mangelnden Gehalt an PO^5 und Alkalien in den Versteinerungen führenden Kalken. Fluor und Jod konnte ich nie mit Bestimmtheit nachweisen, dagegen waren allermeist Spuren von Kieselerde und Schwefelsäure, zuweilen auch von Eisenoxyd zugegen.

Noch schliefse ich vor der Betrachtung der organischen Grundlagen der Austerschalen eine *Reihe von CO^2-Bestimmungen verschiedener Conchylien* an, die in meinem Laboratorium*) vorgenommen wurden, ehe ich an eine getrennte Analyse der einzelnen Schalensubstanzen dachte:

	CO^2 pC.	CO^2CaO pC.			CO^2 pC.	CO^2CaO pC.
Venus decussata	41,14	93,51		Cypraea moneta	40,85	92,85
Deckel v. Turbo rug.	42,48	96,55		Oliva ?	41,00	93,20
Mytilus edulis	36,12	82,12	(junge Schale)	Turbo neritoïdes	40,69	92,48
				Turritella fuscata	39,02	88,70
Bulimus radiatus	41,10	93,41		Pupa (Westindien)	41,10	93,48
Voluta rustica	40,45	92,01		Anodonta anatina	39,15	88,99
Cypraea erosa	41,45	94,21		Helix nemoralis	36,34	82,62.
» chinensis	41,86	95,16				

*) An den angeführten Analysen betheiligten sich mit Eifer und Sorgfalt meine beiden Assistenten, die Herren Hauff und Vogtenberger.

2. *Die organischen Materien der Muschelschalen.*

Macerirt man gröfsere Mengen von Austerschalen in verdünnter Salzsäure, so findet man der sich massenhaft entwickelnden CO^2 ein unangenehm riechendes, an SH erinnerndes Gas beigemengt. Die CO^2 entwickelt sich aus der Schale von allen Seiten her, mit besonderer Gewalt dringt sie aus den Zwischenräumen zwischen den Schalenblättern hervor. Selbst sehr verdünnte Salzsäure löst bei der langen, zur völligen Entfernung der Mineralstoffe nöthigen Einwirkung nicht unbeträchtliche Mengen organischen Stoffes auf, daher man einen Irrthum begeht, wenn man die Gesammtmenge der organischen Materien der Schale durch Wägen der in Salzsäure unlöslichen Reste bestimmen wollte. Die Einäscherung liefert oft $\frac{1}{4}$ Mehrgehalt an organischer Materie (Verlust), als die eben genannte Methode. Die Natur der in der Säure gelösten organischen Materie habe ich noch nicht näher erforscht, doch vermuthe ich, dafs sie hauptsächlich aus der organischen Grundlage der Perlmutterschicht und der kreideweifsen Zwischenlagerungen herstammt. Stärkere Salzsäure ist beim Ausziehen der Mineralstoffe sorgfältig zu vermeiden, indem sie durch Lösung von organischen Stoffen einen grofsen Verlust an diesen herbeiführt.

In dem von der verdünnten Salzsäure *ungelöst* gebliebenen Schalentheil unterscheidet man, vorzugsweise wenn man denselben behufs des Auswaschens mit vielem Wasser aufschlämmt, mindestens zweierlei Materien :

a. *Braune, derbe, etwas durchscheinende Häute*, die umfangreichsten vielleicht $\frac{1}{4}$ so grofs als die Schale selbst, daneben zahlreiche kleinere. Nach dem Waschen und Trocknen sind sie graugelb, ziemlich cohärent, fast undurchsichtig. Das Bild, welches sie unter dem Mikroscop geben, erinnert

an die von Dr. Kost*) von der (von ihm sogenannten) Kalksäckchenschicht der Najaden entworfene Schilderung. Man bemerkt bei der Flächenansicht eine bräunliche structurlose Grundsubstanz, in welcher zahllose, meist regelmäfsig rhombische, farblose Stellen (Körperchen oder Lücken?) sich befinden.

b. *Weifse oder weifsgraue Flocken*, die sich zum Theil schleimig anfühlen und ebenfalls Häuten entsprechen. Dieselben besitzen nicht die unter a. berichtete Structur, sondern sind entweder homogen, gefaltet, oder undeutlich faserig (oder gestreift). Sie besitzen eine weit geringere Festigkeit, kein Pigment, und gehören theils der Perlmutterschicht, theils der kreideartigen Zwischensubstanz an. Ob zwischen den organischen Grundlagen der beiden letztgenannten anatomischen Schalensubstanzen chemische Verschiedenheiten vorhanden sind, wage ich nicht zu entscheiden, obgleich es mir wahrscheinlich däucht.

Sicher ist dagegen, dafs die braunen Häute (a) wesentlich von den weifsen Flocken (b) abweichen, vorzüglich im Verhalten zu Aetzkali (siehe unten). Durch wiederholtes Schlämmen und Auslesen unter Wasser lassen sich die ungleich schwereren braunen Membranen von den meist oben aufschwimmenden weifsen Flocken vollständig trennen. Die Ausbeute an ersteren war (bei der Darstellung mit Salzsäure) stets weit ergiebiger, als die an weifser Substanz; ich vermuthe, dafs sich viel von letzterer in der Säure löst.

Nur die *braunen* Membranen erhielt ich in solcher Menge, dafs eine gründlichere Untersuchung derselben ermöglicht war. Sie waren in Wasser, auch bei längerem Behandeln mit überhitztem Wasser, unlöslich; ebenso unlöslich in

*) Dissertation über Structur und chemische Zusammensetzung einiger Muschelschalen. 1853. S. 6.

Alkohol, Aether, kalter und kochender concentrirter Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren. In kaltem *Vitriolöl* quollen sie etwas auf, wurden weich und durchsichtig, die mikroscopischen Körperchen in ihnen wurden undeutlicher (blässere Contouren), doch blieben sie selbst nach längerem Verweilen in der Säure noch erkennbar; zuweilen kamen in ihnen noch halbmondförmige dunkle Körper (Spalten?) zum Vorschein. Beim Erhitzen des Vitriolöls löste sich alles mit gelber Farbe, ohne Entwickelung von schwefliger Säure; erst bei fortgesetztem Erhitzen wurde die Flüssigkeit braun, endlich schwarz. Die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak neutralisirt wurde durch Gerbsäure reichlich niedergeschlagen. — Kochende *starke Salzsäure* löst mit brauner Farbe, von Blau war dabei nichts zu bemerken. Kalte *Salpetersäure* läfst sie unverändert; beim Erwärmen werden sie schön und rein gelb; allmälig zerbröckeln sie und lösen sich ohne aufzuquellen. Auch in den letzten Ueberbleibseln, unmittelbar vor der Lösung, läfst das Mikroscop noch die rhombischen Einlagerungen erkennen.

Meine besondere Aufmerksamkeit war dem Verhalten der braunen Häute *zu Kali* zugewandt, war doch neuester Zeit behauptet worden (Kost), die organische Grundlage der Muschelschalen bestehe aus Chitin. Sie blieben darin allerdings, sowohl bei vierwöchigem Maceriren in der Kälte (50procentige Kalilauge), als beim Kochen scheinbar unverändert, nur färbte sich die Flüssigkeit tief gelbbraun. Doch fiel mir auf, dafs sie dünner wurden, und als ich eine getrocknete und gewogene Menge der braunen Häute so lange mit *Kalilauge auskochte, als diese noch etwas auflöste*, fand ich zum nicht geringen Erstaunen und obgleich die Häute noch ihre Cohärenz, Form und Farbe behielten, eine *Gewichtsabnahme von 46 pC.* Sie hatten demnach beinahe zur Hälfte aus einer in Kali (wenn auch schwierig) löslichen Materie

(AA) bestanden, und einer zweiten, darin völlig unlöslichen Substanz (BB).

Die in *Kali ganz unlöslichen Reste (BB)* der braunen Häute waren zwar etwas blässer, aber immer noch bräunlich. Da das Mikroscop keine Spur von Pigmentkörnern darin entdecken liefs und ihr Pigment auf keine Weise ausgezogen werden konnte, mufs man fast annehmen, dafs die bräunliche Farbe ihrer Substanz selbst angehört. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelten sie Ammoniak und wurden einen Augenblick lebhaft rostfarben; auf Säurezusatz löste sich dann Alles zu einer hochgelben Flüssigkeit. Getrocknet lieferten sie ein graugelbes Pulver, das *unter Geruch nach verbrennendem Horn* und ohne deutliche Schmelzung verkohlte und 1 pC. einer nicht geschmolzenen, mit Säure stark aufbrausenden grauen Asche hinterliefs (die Asche enthielt CO^2CaO neben einer Spur Fe^2O^3). Mit NO^5BaO verpufft wurde durchaus kein SO^3BaO erhalten.

Die Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk lieferten 16 bis 16,7 pC. N, z. B.

0,403 Grm. ergaben 1,070 Grm. Platinsalmiak = 16,69 pC. N

Ich mufs daher *der Ansicht auf das entschiedenste widersprechen, welche die organische Grundlage der Muschelschalen für analog oder gar identisch mit dem Chitin der Insecten und Crustaceen* erklärt. Allerdings theilt ein Theil des organischen Skelets dieser Schale mit letzterem die merkwürdige Widerstandsfähigkeit gegen viele Lösungsmittel, insbesondere gegen caustische Alkalien; dieses Merkmal kann aber nicht entscheidend sein, finden wir doch auch bei manchen Theilen von alten Epithelialbildungen eine ganz analoge Resistenz*). Ich werde am Schlufs dieser Abhandlung ausführlicher auf die

*) Vgl. meine Abhandlung über die Ichthyosisschuppen; diese Annalen XCIII, 333 u. XCVI, 82.

Chitinfrage zu sprechen kommen. Hier bemerke ich nur noch Folgendes : Der unlösliche Theil der braunen Häute würde einen neuen Namen verdienen, denn offenbar pafst nach seiner Elementarzusammensetzung der Name Chitin nicht für ihn; oder sollen wir Substanzen von 6½ und von 16,5 pC. N mit demselben Namen bezeichnen? Auch der *C-Gehalt* ist in der in KO unlöslichen Muschelsubstanz *ein weit höherer* als im ächten Chitin der Arthropoden. Es gaben nämlich :

0,408 Grm. der Substanz 0,760 CO^2 = 50,7 pC. C
0,240 HO = 6,5 „ H.

Die höchste Zahl für das Chitin der Crustaceen nach Schmidt's Analysen ist 46,6 pC. C.

Ein neuer Name wäre defshalb gewifs gerechtfertigt, wenn nicht Fremy unlängst*) eine Materie aus den Muschelschalen bereits unter der Bezeichnung *Conchiolin* als eigenthümlich hervorgehoben hätte. Freilich hatte er dieselbe nicht mit Kali ausgekocht, wobei sie vielleicht gleichfalls in zwei Materien geschieden worden wäre; auch sind seine Mittheilungen darüber sehr dürftig, so dafs eine gründliche Vergleichung unserer beiderseitigen Erfahrungen über diese Substanz nicht ausführbar ist. Doch entfernen sich die Fremy'schen Resultate bei der Elementaranalyse nicht so gar weit von den meinigen; er fand :

C	50,0
H	5,9
N	17,5
O	26,6.

Noch besser würde eine von ihm (l. c. S. 97) mitgetheilte Analyse mit der meinigen übereinstimmen, wenn sich dieselbe in der That auf sein Conchiolin bezieht : Darnach nämlich erhielt er 16,8 pC. N, 6,3 pC. H und 49,4 pC. C. Ich vermuthe aber, dafs hier ein Schreibfehler in Fremy's Publication vorliegt (man vergleiche dieselbe); kurz vor der Angabe *dieser* Analyse ist nämlich von dem Hornskelet der Gorgonien die Rede.

*) Ann. de chim. 1855, Janv., p. 96.

Der in *Kalilauge gelöste* Theil (AA) der braunen Häute liefs sich aus der dunkeln Flüssigkeit nicht rein erhalten *). Offenbar war die braune Färbung der Flüssigkeit nicht oder wenigstens gröfstentheils nicht von einem ursprünglich vorhandenen Farbstoff herzuleiten, sondern von einer Materie, die sich während des Kochens mit dem starken Kali und durch dasselbe erst erzeugt hatte. Sehr auffallend war mir, dafs die kalische Lösung, welche doch 46 pC. der ursprünglichen braunen Häute enthielt, *mit Säuren beinahe gar keine Fällung gab*. Wurde sie mit Essigsäure übersättigt und Ferrocyankalium zugefügt, so entstand nur ein ganz unbedeutender Niederschlag. Man hat von Albuminaten in den Muschelschalen gesprochen; ich vermochte nahezu keinen eiweifsartigen Körper darin aufzufinden. Die in *Kali lösliche Portion der braunen Häute ist im Gegentheil eine ganz eigenthümliche Substanz* (oder Substanzengemisch), zwar noch wenig positiv characterisirbar, aber doch schon jetzt durch Nachstehendes zu bezeichnen: Sie ist löslich in kochendem Kali, stickstoffhaltig und wird aus der kalischen Lösung durch Säuren nicht gefällt; überhaupt ermangelt sie, so viel ich prüfen konnte, der Reactionen der sog. Proteïnkörper. Eine ganz analoge Materie traf ich im Byssus der Acephalen wieder und beim eifrigen Nachsuchen in der zoologischen Literatur begegnete ich einer Angabe von Frerichs **), wonach die Mutterblasen von Echinococcus ein sehr ähnliches Verhalten darbieten.

Die *weifsen flockigen Häute*, die (siehe oben) von der Perlmutterschicht und der kreideweifsen Substanz abstammen,

*) Wurde die alkalische Flüssigkeit mit CO^2 übersättigt, dann abgedampft und mit Weingeist ausgezogen, so färbte sich dieser gelb und hinterliefs beim Verdunsten eine gelbe N-haltige Materie.

**) Wiegmann's Archiv, 1848, I, S. 24.

erhielt ich in so geringer Menge, dafs ihre nähere Untersuchung für diefsmal unterbleiben mufste. Nur so viel kann ich von ihnen berichten, dafs sie beim Kochen mit starker Kalilauge gelb, dann braun sich färben und beinahe vollständig sich lösen. Auch in dieser Lösung erzeugten Säuren nur eine sehr unbedeutende Trübung, der weitaus gröfste Theil der gelösten Substanz konnte durch Säure nicht abgeschieden werden. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wurden auch sie rostgelb und zerstört. Ich vermuthe, dafs sie der löslichen Materie (AA) der braunen Häute chemisch sehr nahe stehen, vielleicht sind sie damit identisch.

II. Der Byssus.

Der Byssus der Acephalen wurde von Lavini *) und von Scharling **) zu den *Horngeweben* gestellt, während ihn Leuckart ***) auf Grundlage seiner Unlöslichkeit in Kali und nach Prüfungen bei Pinna, Mytilus, Modiolus, Tichogonia für Chitin erklärte.

Die Widersprüche in diesen Angaben und das ungewöhnliche Interesse, welches Alles auf die Chitinfrage Bezügliche für die vergleichende Thierchemie nach meiner Ansicht beanspruchen kann, ermunterten mich, Quantitäten vom Byssus der Pinna nobilis, welche ich den Herren Joh. Müller, Rapp und Leuckart verdankte, näher zu untersuchen.

Dieser Byssus bestand aus braunen, unter dem Mikroscop gelbbraunen, einfachen und soliden Fäden, welche deutlich abgeplattet und an einer Stelle (ich will sie die Wurzel nennen) durch eine blässere Kittsubstanz verklebt, sonst überall

---

*) Berichte der Academie zu Turin 1835, T. XXXVIII, p. 111.

**) Diese Annalen XLI, 48.

***) Wiegmann's Arch. 1852, S. 25.

isolirt waren. Kaltes *Wasser* zog aus denselben, die ich theils schon gereinigt und getrocknet, theils in Spiritus aufbewahrt erhielt, nichts aus; kochendes Wasser nur eine Spur organischer Substanz. Nachdem sie eine Stunde lang im Papin'schen Topf bei sechs Atmosphären *gekocht* worden, liefs sich kaum eine Veränderung wahrnehmen, nur waren sie etwas dunkler und brüchiger; die jetzt über ihnen befindliche Flüssigkeit war gelb, leimte und gelatinirte nicht, gab aber mit Gerbsäure eine ansehnliche flockige Fällung. Lavini berichtet, dafs kochendes Wasser aus dem Byssus von Pinna eine übelriechende Gallerte ausgezogen habe Sollte etwa die Kittsubstanz am Ursprung der Byssusfäden, von der ich nur eine sehr geringe Menge besafs, an dem frischen Byssus einen solchen Gallertkörper geliefert haben? Oder hatte Lavini gar einen nicht gereinigten Byssus ausgekocht? in einem solchen (aus dem zoologischen Cabinet zu Berlin) fand ich eine Menge Seepflanzen und Seethiere eingeflochten.

Alkohol und *Aether* lösten nur höchst geringe Mengen von Stoff aus den Byssushaaren auf; eine Wägung des ätherisch-alkoholischen Extractes ergab 0,2 pC. der getrockneten Fäden. Lavini will durch Alkohol ein stinkendes Oel daraus gewonnen haben.

Kalte, sowie siedende concentrirte *Essigsäure* liefsen die Fäden intact. In der von ihnen abgegossenen Säure befindet sich eine kaum wägbare Menge einer durch Ferrocyankalium fällbaren Materie. Die Cohärenz der Fäden hatte selbst bei langem Sieden mit dieser Säure kaum bemerkbar gelitten.

Kalte, ja selbst siedende 20procentige Kalilauge verändern den Byssus scheinbar nur wenig, doch entbindet sich bei diesem Kochen etwas Ammoniak. Bei längerem Sieden mit 50procentiger Kalilauge quollen die Fäden deutlich auf, erschienen jetzt mehr cylindrisch denn bandartig, behielten

aber ihren Zusammenhalt, auch wenn die Kochung über eine Stunde anhielt. Weniger Widerstand leisteten die Wurzelstellen, und ihre Kittmasse verschwand in der siedenden Lauge.

Die Kalilauge wurde anfangs gelb, dann braungelb, ganz wie bei der gleichen Behandlung der braunen Häute aus den Austerschalen. Mineralsäuren fällten daraus unter Entbindung von etwas Schwefelwasserstoff, der darüber gehaltenes Bleipapier leicht bräunte, eine geringe Menge einer flockigen Materie, der gröfste Theil des Gelösten wurde aber auch hier durch Säuren *nicht* ausgeschieden. Nach vielmal wiederholtem Auskochen mit Kali, als sich dasselbe schliefslich nicht mehr färbte, hatten doch die Fäden noch ihre Farbe beibehalten, kaum dafs sie etwas blässer waren. Wir glauben daher auch von ihnen, dafs die Farbe ihnen nicht blofs anhängt, sondern wesentlich ihrer in Kali unlöslichen Materie angehört. Wurden sie nun mit Wasser ausgewaschen, so verlor sich ihre aufgequollene, gleichsam schleimige Beschaffenheit, sie nahmen ganz ihr ursprüngliches Ansehen wieder an, erschienen unter dem Mikroscop wieder braungelb, hatten aber bedeutend an Gewicht und auch an Cohärenz eingebüfst, indem sie nach dem Trocknen jetzt mürb, leicht brüchig waren.

Die Unlöslichkeit des wesentlichen Bestandtheiles der Fäden in Kali steht also fest, und ich bestätige Leuckart's Angabe in dieser Fassung vollständig. Schwer erklärlich ist mir, wie Lavini finden konnte, dafs die Fäden durch Kali in Brei zerfallen, oder Scharling, dafs sie in Kali löslich seien; es wäre denn, dafs der frische Byssus, besonders in der Zeit seiner ersten Absonderung, eine andere Beschaffenheit hätte, als später nach seinem völligen Erhärten und langem Verweilen im Meerwasser. Auf eine derartige Vermuthung könnte man durch einen Analogieschlufs gelangen; indem z. B. die Zell-

häute der Horngewebe mit zunehmendem Alter in Kali immer schwerer löslich werden; auch von den sog. Chitinsubstanzen der Wirbellosen haben einige Histologen Aehnliches bemerkt.

Verdünnte Mineralsäuren üben keinen wahrnehmbaren Einflufs auf die Fäden aus. Starke *Salpetersäure* färbt sie langsam *strohgelb*, die braune Nuançe verschwindet. Beim Erwärmen damit lösen sie sich allmälig zu einer gelben Flüssigkeit, die durch Wasser nicht, dagegen nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Gerbsäure stark gefällt wird und mit Bleiessig einen gelben Niederschlag liefert.

Beim Kochen mit verdünnter *Salzsäure* werden die Wurzeltheile brüchig, was an ihren Verlängerungen weniger auffiel; diese dagegen färbten sich allmälig röthlich-braun und sahen nach dem Trocknen beinahe kupferglänzend aus. Bei 10 Minuten langem Kochen in starker Chlorwasserstoffsäure werden die Fäden nur sehr unvollständig gelöst, die Flüssigkeit aber wird dunkelbraun, wie beim Kochen von Zucker mit dieser Säure.

In englischer *Schwefelsäure* verbleiben die Fäden einige Zeit unverändert, hierauf färben sie sich lebhaft *roth* (wie Eiweifskörper mit Zucker und SO^3), ohne aufzuquellen, und verharren so, ohne sich zu lösen, Wochen hindurch. Wurde vergleichshalber ein dünnes Stück gereinigten (ächten) Chitins aus dem Panzer eines Palinurus in dieselbe Säure gelegt, so bemerkte man daran ein schnelles Durchsichtigwerden, Einschmelzen an den Rändern und nach einer Viertelstunde völlige Lösung. Werden die durch SO^3 gerötheten Fäden mit alkalischem Wasser gewaschen, so stellt sich ihre natürliche Farbe wieder her. Beim Erhitzen mit Vitriolöl lösen sie sich zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, die durch Wasser kaum, durch Gerbsäure (nach der Neutralisation) reichlich gefällt wird. Mit sehr verdünnter SO^3 in Röhren eingeschmolzen auf 120° erhitzt, lösen sich die Fäden

gleichfalls zu einer dunkeln Flüssigkeit, einige nicht gelöste sehen verkohlt aus.

Jodtinctur verändert die Fäden nicht und nachher beigesetzte SO^3 läfst sie nicht blau, sondern rothbraun erscheinen. *Chlorkalk* bleicht sie soweit, dafs sie in Masse betrachtet nur noch einen gelblichen Schein besitzen, einzeln unter dem Mikroscop farblos sind. Auch nach mehrtägigem Zusammenstehen mit feuchtem Bleichkalk war ihre Structur kaum angegriffen. Sonderbarerweise stellte sich durch Kalilösung in den gebleichten Fäden die ursprüngliche Farbe wieder ein, ebenso das Aufquellen beim Sieden mit starker Lauge.

Beim Erhitzen *verkohlen* die Fäden, *ohne zu schmelzen*, mit Beibehaltung ihrer Form (wie ächtes Chitin).

Unter den gemeldeten qualitativen Proben, besonders aber beim Kochen mit starkem Kali, wo sich eine ansehnliche Menge von Stoff auflöste, weit mehr als man gemäfs dem Aussehen nach dem Kochen schliefsen sollte, war mein Vorrath an Byssus sehr zusammengeschmolzen, so dafs ich nur einige Stickstoffbestimmungen beibringen kann.

Der mechanisch gereinigte, dann mit Wasser, Alkohol und verdünnter Säure ausgekochte Byssus:

0,205 Substanz lieferten 0,455 Platinsalmiak = 13,9 pC. N

0,144 „ „ 0,314 „ 13,5 „ „

Wurde nun anderer Byssus auf dieselbe Weise behandelt, hierauf aber mit *starkem Kali so oft ausgekocht, bis sich dieses nicht mehr färbte*, hierauf mit Essigsäure und Wasser gewaschen, so erhielt man eine gelbbraune Substanz, sehr brüchig, deren einzelne Stückchen unter dem Mikroscop aber noch als Bänder erschienen.

0,167 Grm. davon lieferten 0,3245 Platinsalmiak = 12,2 pC. N.

0,151 Grm. davon lieferten 0,304 Platinsalmiak = 12,6 pC. N.

Letztere Ergebnisse waren mir sehr überraschend, fast möchte ich sagen unangenehm. Ich hatte in der in Kali unlöslichen Byssussubstanz nach ihrem qualitativen Verhalten eine dem Conchiolin der Austerschalen höchst analoge oder identische Materie zu finden gehofft, und erhielt nun 6 pC. N weniger. Die mit Kali gekochten Byssusfäden waren ärmer an Stickstoff als vor dem Kochen. Leider konnte ich keine Wiederholungen dieser Bestimmungen machen; bei dem Misstrauen, mit dem ich sie betrachte, hätte ich sie noch gar nicht veröffentlicht, wenn ich Aussicht hätte, bald neuen Byssus zu erhalten. Jedenfalls aber weicht die mit Kali erschöpfte Byssussubstanz im Stickstoffgehalt von dem Chitin der Crustaceen sehr wesentlich ab; sie steht zwischen ihm und Conchiolin in dieser Hinsicht in der Mitte:

Conchiolin 16,5 pC. N; mit Kali erschöpfter Byssus 12,5 pC. N.

Chitin der Crustaceen 6,5 pC. N nach Schmidt, und stickstofffrei nach Fremy (hierauf komme ich ausführlich zurück).

Am Schlusse der Versuche mit dem Byssus von Pinna wurden mir durch einen meiner früheren Schüler, Herrn Dr. W. Weinland in Berlin, eine Anzahl Exemplare von *Dreissena polymorpha* zugesandt, dem einzigen Süsswasseracephalen, der im ausgebildeten Zustand einen Byssus trägt. Die geringe Menge des letzteren gestattete nur qualitative Vergleichungen, die aber eine vollständige Uebereinstimmung mit dem Byssus von Pinna ergaben, namentlich auch in der völligen Unlöslichkeit der Hauptsubstanz in kochendem Kali und der Röthung durch Vitriolöl. Beide Byssussorten lieferten beim Schmelzen mit Kalihydrat unter völliger Zerstörung dieselbe lebhafte Rostfarbe, wie sie an den organischen Muschelschalen-Materien dabei bemerkt wird.

III. Bemerkungen zur Chitinfrage.

Vor mehr als 30 Jahren hat bekanntlich Odier aus den Hautbedeckungen der *Käfer* und *Krebse* eine Substanz isolirt, die er als fest, durchscheinend, unlöslich in Kali, löslich in erwärmten concentrirten Mineralsäuren, beim Verkohlen nicht schmelzend beschrieb und Chitin (von χιτών, Panzer) benannte. Seine Characteristik des *Arthropoden-Chitins* wurde von seinen Nachfolgern durchaus bestätigt, dagegen *der* Angabe entschieden widersprochen (Lassaigne, C. Schmidt u. s. w.), dafs dieses Chitin stickstofffrei sei. Gröfsere Aufmerksamkeit, besonders von Seite der Zoologen, wurde aber dem Chitin erst durch C. Schmidt's wichtige Untersuchungen (1845) zugewandt, der die weite Verbreitung des Chitingewebes im Organismus der Arthropoden erwies und mehrere, unter einander gut stimmende Elementaranalysen von dem Chitin aus der *Haut* von Käfern und Crustaceen bekannt machte. Das Chitin in den Athmungsorganen und im Darmcanal der Arthropoden überhaupt, dann das Chitin aus der Haut der Arachniden im Speciellen hatte bereits Schmidt nur aus der Unlöslichkeit derselben in Kali und etwa noch der Löslichkeit in concentrirten Mineralsäuren *nach der Analogie erschlossen.*

Seit dieser Zeit findet man in den histologischen Arbeiten auf dem Gebiete der Wirbellosen nicht leicht eine Materie so häufig erwähnt, als eben das Chitin, indem allmälig in der überwiegenden Zahl von Abtheilungen des grofsen Wirbellosen-Reichs, und in sehr verschiedenen Körpertheilen (bis zur Eischale hinaus) organische Materien angetroffen wurden, die sich in *Kali* und *Essigsäure nicht lösten.* Vor der Entdeckung des Arthropoden-Chitins hätte man diese Gewebssubstanzen dem Horngewebe zugetheilt, jetzt wurden sie allermeist geradezu Chitin genannt. Von elementaranaly-

tischen, oder auch nur specielleren qualitativen Vergleichungen mit dem Arthropodenchitin war dabei nicht die Rede, konnte oft wegen der geringen Gröfse der betreffenden Thierorganismen nicht die Rede sein. Einzelne Histologen (Leuckart, Meifsner) kamen zu der Vermuthung, dafs das Wort Chitin in der Begründung und Ausdehnung, wie es neuester Zeit für die Bezeichnung so zahlreicher Gewebstheile der Wirbellosen angewandt wird, nur einen *Collectivausdruck* für eine Gruppe chemisch und functionell ähnlicher Thiermaterien darstelle. Thatsächliche Stützen für eine derartige Hypothese waren die sich mehr und mehr häufenden Beobachtungen über (gröfsere oder geringere) *Verschiedenheiten* der vielerlei sog. Chitinmaterien im Verhalten zu Alkali und den concentrirten Mineralsäuren, also zu ihren zwei hauptsächlichsten, ja meist einzig in Anwendung gebrachten Erkennungsmitteln.

*) Sie wären z. B. bald in Kali auch beim Kochen ganz unlöslich, bald widerstanden sie wohl dem kalten, aber nicht dem heifsen Aetzkali, einige endlich blieben schon in kalter starker Lauge nicht ganz unversehrt. Analoges läfst sich vom Verhalten zu concentrirten Mineralsäuren, wie ich mich selbst überzeugte, aussagen, indem einzelne sog. Chitinsubstanzen darin schon in der Kälte ganz oder theilweise sich lösen, andere durchaus nur in der Hitze; den heifsen starken Mineralsäuren freilich widersteht keine dieser Materien.

Zu meiner eigenen Aufklärung, wie es sich mit dem sog. Chitin anderer Wirbellosen, als der Arthropoden, verhalte, glaubte ich am besten die Muschelschalen und den Byssus wählen zu können, da wenigstens von ersteren eine gröfsere Menge mir zu Gebot stand. Und gerade bei ihnen hatte Dr. Kost (in seiner bereits erwähnten Dissertation) nicht allein durch qualitative Proben, sondern auch durch eine Elementaranalyse die nächste Verwandtschaft, wo nicht völlige Identität ihrer organischen Grundlage mit dem ächten Chitin (der Arthropoden) behauptet.

Meine ersten qualitativen Versuche waren der Kunst'schen Angabe nicht ungünstig; doch wurde schon dabei constatirt, dafs die organische Grundlage wenigstens der Austerschalen keineswegs blofs aus Einem Stoffe bestehe, sondern sich durch kochendes Kali in darin lösliche Materien und Eine ganz unlösliche, in den braunen Häuten niedergelegte Substanz spalten lasse. Die letztere nun zeigte allerdings grofse Analogie in ihren Löslichkeitsverhältnissen mit dem ächten Chitin der Arthropoden, übrigens war schon da die Uebereinstimmung keine vollständige. In gleicher Weise verhielt es sich mit dem Byssus der Acephalen; auch er bestand aus in Kali löslichen stickstoffhaltigen Körpern, und einer darin unlöslichen Substanz, welche noch ganz die Form der ursprünglichen Fäden besafs. Allein die *Elementaranalyse*, in solchen Fragen die letzte Instanz, ergab eine ganz *aufserordentliche Verschiedenheit der Zusammensetzung*, bedeutend schon im Kohlenstoffgehalt, überaus grofs aber namentlich in der Stickstoffmenge:

	Chitin der Arthropoden	Conchiolin der Mollusken		
	nach Schmidt	nach Fremy		nach Schlofsberger
C	46,64	50,0	49,4	50,7
H	6,60	5,9	6,3	6,5
N	6,56	17,5	16,8	16,7
O	40,20	26,6	27,5	26,1

An eine Zusammenordnung des Chitins mit der in KO unlöslichen Substanz der Muschelschalen ist fortan nicht mehr zu denken, wenn man nicht geradezu auch die Horngewebe des Menschen und der höheren Thiere in die Chitingruppe einreihen will, was Niemand einfallen wird. Das Conchiolin ist elementaranalytisch vielleicht dem reinen Horngewebe isomer, doch läfst sich über des letzteren Zusammensetzung noch keine genaue Ansicht feststellen, da es noch nie im reinen Zustand der Elementaranalyse unterworfen werden

konnte. Die Erfahrung, dafs man in den Horngeweben immer Schwefel findet (siehe meine Zusammenstellung darüber in diesen Annalen XCIII, 344), begründet wohl keinen sicheren Einwurf; denn schon Lehmann vermuthet (physiol. Chem. II, 59), dafs ihr Schwefel wohl nicht den Zellhäuten angehöre, die eben dem Conchiolin u. s. w. in den Löslichkeitsverhältnissen am nächsten stehen, sondern dem Zellinhalt oder vielleicht auch einer Intercellularsubstanz. Die reinen Zellhäute aller Horngebilde sind vielleicht so gut schwefelfrei, wie die erwähnten Materien der Wirbellosen. Auch von ihnen ist es bekannt, dafs sie gradative Unterschiede in der Löslichkeit in Kali zeigen und zuweilen fast unlöslich selbst in heifsem Kali werden.

Es ist interessant, zu sehen, wie eine ganze Reihe sehr verschieden zusammengesetzter Gewebsmaterien an der Schwer- oder Unlöslichkeit in Aetzkali Theil haben; so die überaus stickstoffreichen Materien: Conchiolin, gewisse Theile alter Horngewebe, eine Substanz aus dem Byssus, dann das stickstoffärmere ächte Chitin, endlich die stickstofffreie Cellulose. Vielleicht gehört auch die Pflanzencuticula, von der wir freilich noch sehr wenig wissen, die aber stickstoffhaltig ist, in diese Reihe, in welche gründliches Nachforschen nicht allein bei den Wirbellosen, sondern auch bei den höheren Thieren und selbst dem Menschen noch dieses oder jenes neue Glied noch einreihen werden. Jedenfalls ist es, wie das Conchiolin erweist, nicht der abnehmende Stickstoffgehalt, mit dem die Schwerlöslichkeit in Kali in Proportion steht.

Die nahe Verwandtschaft (in der Zusammensetzung) zwischen den Horngeweben und dem Conchiolin ist wohl auch den Histologen von Bedeutung, indem sie ein Grund weiter ist, die Muschelschalen als Epithelialbildungen aufzufassen. Das Chitin der Arthropoden dagegen erklärt Leydig in einer neuesten ausgezeichneten Abhandlung (Müller's

Archiv 1855, S. 391) nicht für eine solche, sondern für eine Modification der von Reichert und Virchow aufgestellten grofsen histologischen Familie der Bindesubstanzen.

Ich kann diese Bemerkungen nicht schliefsen, ohne auf eine jüngste Mittheilung von Fremy (Ann. chim. phys. XLIII, p. 95) mit einigen Worten zu sprechen zu kommen. Derselbe hat, gewifs zu nicht geringer Ueberraschung der Histologen wie der Chemiker, angegeben, dafs er das Chitin der Crustaceen, wie auch mancher anderer Wirbellosen, völlig *stickstofffrei* erhalten habe. Er giebt an, dafs es ein Kohlenhydrat sei, isomer der Cellulose, aber wesentlich von ihr unterschieden, indem es mit Säuren gekocht keine Glycose, und mit NO^5 keinen detonirenden Nitrokörper liefere. So wäre wieder der alte Odier'sche Standpunkt hergestellt (dieser, nicht Braconnot, wie Fremy sagt, hat angegeben, dafs das Chitin stickstofffrei sei). Allein der Fremy'schen Angabe stehen die Untersuchungen von Lassaigne, Payen, Children und Daniell (Cyclop. of anat. Vol. II, p. 882), besonders aber die genauen Analysen von C. Schmidt gegenüber, die alle N darin gefunden haben, letzterer bei zahlreichen Analysen eines ganz reinen Chitins eine constante Zahl (6,5 pC.). Auch Lehmann hat diese Zahl bestätigt. Ich selbst stellte aus dem Panzer eines grofsen Palinurus durch sorgfältigste Reinigung mit Wasser, verdünnter Säure, Alkohol und kochendem Kali ein schneeweifses, an manchen Stellen wundervoll irisirendes Chitinskelet dar, und fand darin 6,4 pC. N, also die Schmidt'schen Angaben durchaus bestätigt. Wie das Räthsel zu lösen, ob das Chitin zuweilen durch ein Kohlehydrat vertreten werden kann (was höchst merkwürdig wäre), mufs die Zukunft entscheiden. An dem von mir bereiteten Crustaceen-Chitin bemerkte ich noch ein Verhalten, das bisher, so viel ich weifs, nicht bekannt war. Ich bewahre es jetzt ein Jahr unter Wasser auf und finde

nun zu meiner Ueberraschung, dafs es allmälig, mit der Zunahme der Zeit der Aufbewahrung zunehmend, sich erweicht und in eine schleimige Masse verwandelt, theilweise auch gelöst hat; dabei entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch, der aber ganz verschieden ist von dem anderer faulender Gewebesubstanzen (Eiweifs- oder Leimkörper). Offenbar schützen die massenhaften Kalkeinlagerungen in den Chitinpanzer denselben in ähnlicher Weise vor der Verwesung im Wasser, wie die Knochensalze den Knochenknorpel.

Ueber das Paranufsöl;

von *G. C. Caldwell* aus Boston.

Unter dem Namen Paranüsse kommt in dem Handel eine Art efsbarer Nüsse vor, welche die Früchte eines von Humboldt und Bonpland zuerst am Orinocco in Südamerika entdeckten, sehr hohen, prachtvollen Baumes sind, der Bertholletia excelsa, welche nach Poiteau *) zur Familie der Lecythodeae gehört. Die eigentliche Frucht wird von einer drei bis fünf Zoll dicken, holzigen Samenkapsel gebildet, in der, wenn sie reif wird und aufspringt, 16 bis 20 solcher Nüsse, welche um die Achse der Kapsel gelagert sind, sichtbar werden. Diese Nüsse sind ungefähr 1 Zoll lang und haben eine unregelmäfsig dreiseitige Gestalt. Sie bestehen aus einer wenig dicken, holzigen Schale, die einen weifsen, dichten, mit einer bräunlichen Substanz überzogenen Kern einschliefst.

Diese Nüsse sind bereits von Morin **) untersucht

*) Mémoires du museum d'histoire naturelle tom. XIII, p. 148.

**) Rochleder's Phytochemie.

worden. Nach ihm enthält das holzige Pericarpium Holzfaser, Gerbsäure, Gallussäure, Schleimzucker, Gummi, essigsaures und schwefelsaures Kali, Chlorkalium und phosphorsauren Kalk. In dem von dem bräunlichen Ueberzug befreiten Kern fand er Cellulose, fettes Oel, wenig Zucker, Gummi, viel Emulsin (?) und ein wenig freie Säure.

Nach Herrn Apotheker Toel in Bremen enthält dieser Kern 50 pC. eines auspreſsbaren fetten Oels. Prof. Wöhler verdankt Hrn. Toel eine ansehnliche Menge dieses von ihm selbst dargestellten Oels, das er mir zur näheren Untersuchung übergab.

Dieses Oel hat eine blaſsgelbe Farbe und ist geruchlos. 24 Stunden lang einer Temperatur von 0° ausgesetzt, erstarrte es vollständig zu einer talgartigen Masse.

Ich begann die Untersuchung damit, daſs ich es mit Natronlauge verseifte und die Seife in der Wärme durch Salzsäure zersetzte. Es wurde dadurch ein bei gewöhnlicher Temperatur starres Fett abgeschieden, welches durch wiederholtes Umschmelzen mit Wasser gereinigt wurde. Es wurde hierauf 24 Stunden lang mit kaltem starkem Weingeist macerirt, welcher einen groſsen Theil davon auflöste. Der ungelöste Theil wurde in dem vielfachen Gewicht von Alkohol aufgelöst und beim Erkalten krystallisirt erhalten. Die so erhaltene fette Säure wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Ihr Schmelzpunkt war anfangs 53°, er stieg aber dann bis zu 62°, 67°,5 und 69°,7. Dieser letztere Schmelzpunkt blieb dann auch beim ferneren Umkrystallisiren constant.

Diese Säure erwies sich als Stearinsäure, womit auch ihr Schmelzpunkt übereinstimmte. Sie bildete schöne glänzende Krystallblätter und nach dem Schmelzen eine blätterig-krystallinische Masse. Zur ferneren Bestätigung wurde der Aethyläther dargestellt, indem ihre Lösung in Alkohol mit

Chlorwasserstoffsäuregas gesättigt wurde. Der gebildete Aether wurde dann durch Wasser abgeschieden, wieder in Alkohol gelöst und von Neuem mit Salzsäuregas behandelt.

Der nach der wiederholten Auflösung in Alkohol und Ausfällung mit Wasser gereinigte Aether bildete eine weifse, feste, geruchlose Masse und schmolz zwischen 33°,6 und 33°,8, wie von Heintz für den Stearinsäureäther angegeben wird. Hiernach hielt ich eine Elementaranalyse dieser Säure oder ihres Aethers für überflüssig.

Die Mutterlaugen von der Umkrystallisation dieser Säure wurden gesammelt und die Menge von Säuren, die darin aufgelöst war, mit Essigsäure, Magnesia und endlich mit essigsaurer Magnesia und Ammoniak durch partielle Fällung in vier Theile zerlegt.

Der Schmelzpunkt der drei ersten Theile stieg bald durch Umkrystallisation bis über 63°.

Der vierte Theil wurde mit essigsaurer Magnesia noch in drei Theile zerlegt, und endlich, wenn nichts mehr durch essigsaure Magnesia und Ammoniak ausgeschieden wurde, wurde der Rest mit Wasser ausgefällt.

Der Schmelzpunkt der drei ersten Theile, die mit essigsaurer Magnesia ausgefällt worden, stieg bald auch über 62° nach wiederholten Umkrystallisationen. Aber der mit Wasser ausgefällte Theil zeigte von Anfang den constanten Schmelzpunkt der Palmitinsäure = 62°.

Diese Säure, aus Alkohol umkrystallisirt, wurde in schönen Blättchen erhalten, sehr ähnlich der Stearinsäure; sie erstarrte zu einer etwas mehr strahlförmigen Masse, als diese Säure.

0,2315 Grm. dieser Säure gaben 0,6351 Grm. Kohlensäure und 0,2643 Grm. Wasser. Daher

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	74,82	75,00	32 C
Wasserstoff	12,68	12,50	32 H
Sauerstoff	12,50	12,50	4 O
	100,00	100,00.	

Um das Glied der Oelsäurereihe zu bestimmen, wurde ein Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd zu der durch Digerirung von der rohen Menge von Säuren erhaltenen Lösung hinzugefügt, nachdem alles, was mit essigsaurer Magnesia und Ammoniak ausgefällt werden konnte, ausgeschieden war, der rothgelbe Niederschlag mit Aether behandelt und durch Zersetzung mit Salzsäure eine rothe Lösung der Säure erhalten.

Zur Analyse wurde das Bleisalz dargestellt. Ein Ueberschufs von Ammoniak wurde zu dieser Lösung gegossen, dann eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, und nach 24stündigem Stehen wurde der Aether durch Destillation entfernt und dadurch das Bleisalz in Form einer rothgelben zähen Masse erhalten. Diese wurde mit kochendem Alkohol behandelt, der nur eine kleine bestimmte Quantität auflöste, die sich beim Erkalten wieder ausschied. Diese Operation wurde wiederholt und das Salz im luftleeren Raume getrocknet.

Dadurch wurde es in Form von einem weifsen, unkrystallinischen Pulver erhalten, das bei ungefähr 80° zu einer gelben, zähen Masse schmolz.

Bei der Analyse mit 0,6058 Grm. wurden 0,2432 Grm. schwefelsaures Bleioxyd erhalten.

	Gefunden	Berechnet	
Bleioxyd	29,56	29,04	PbO
Säure	70,44	70,96	$C_{36}H_{33}O_3$
	100,00	100,00.	

Hieraus geht hervor, dafs diese Säure Oelsäure ist.

Das Paranufsöl besteht also, zufolge dieser Untersuchung, aus Stearin, Palmitin und Elaïn.

Ueber den Wasser- und Fettgehalt der Ziegenmilch zu verschiedenen Tageszeiten;

von Dr. W. Wicke.

Der Fettgehalt der Kuhmilch soll, verschiedenen Analysen zufolge, wechseln nach den verschiedenen Tageszeiten. Die Mittagsmilch soll reicher an Butter als die Morgenmilch, am reichsten an diesem Bestandtheil aber die Abendmilch sein. Ist diefs Verhältnifs bei der Kuhmilch richtig, was aber allein durch eine fortlaufende Reihe von Untersuchungen ermittelt werden kann, so findet sich bei der Ziegenmilch ein entschiedenes Steigen und Fallen des Fettgehalts nach allen drei Tageszeiten. Die Morgenmilch kann die butterreichste, die Abendmilch die butterärmste sein, wie es am 12. Januar der Fall war. Am 14. Januar war in der Morgenmilch und Abendmilch fast die gleiche Menge Butter, die Mittagsmilch war ärmer. Im Ganzen ergiebt sich aber dennoch, wie die unten angeführten Mittelzahlen darthun, dafs ein Steigen des Buttergehalts während des Tages eintritt.

Bemerken will ich noch, dafs die gröfste Menge Butter an den Tagen erhalten wurde — am 11. und 12. Januar — wo eine bedeutende Kälte eintrat.

Ich bedauere, dafs mir nicht Zeit blieb, auch die übrigen Bestandtheile der Milch regelmäfsig zu bestimmen. Namentlich wegen des Caseïn- und Albumingehalts wäre diefs von Wichtigkeit gewesen. So konnte ich auch nur in vier Fällen die quantitative Bestimmung des Milchzuckers und der Salze ausführen. Constant mit dem Wassergehalt steigt oder fällt die Menge des Fetts. In den Salzen ist kein Wechsel zu bemerken. Ebenso verhält es sich mit dem Milchzucker. Bei der Kuhmilch wurde in Betreff dieser Bestandtheile schon früher dasselbe Verhältnifs beobachtet.

Bei der Analyse wandte ich das bekannte, von Haidlen zuerst angegebene Verfahren an. Statt des von ihm vorgeschriebenen Gypses beim Eindampfen der Milch nahm ich feingepulverten schwefelsauren Baryt. Diefs gewährt den Vortheil, dafs man durch Glühen sogleich die anzuwendende Quantität — 2 Grm. Schwerspath auf 10 Grm. Milch — von constantem Gewicht erhält.

Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen sind nun folgende:

7. Januar.	Morgenmilch	Wasser	87,01	pC.
		Butter	3,44	"
	Mittagmilch	Butter	5,59	"
	Abendmilch	Wasser	84,45	"
		Butter	5,62	"
8. Januar.	Morgenmilch	Butter	3,74	"
	Mittagmilch	Wasser	84,15	"
		Butter	5,51	"
	Abendmilch	Wasser	85,56	"
		Butter	4,51	"
9. Januar.	Morgenmilch	Wasser	86,425	"
		Butter	3,48	"
	Mittagmilch	Wasser	87,01	"
		Butter	3,465	"
	Abendmilch	Wasser	85,85	"
		Butter	4,56	"
11. Januar.	Morgenmilch	fehlt.		
	Mittagmilch	Wasser	85,05	"
		Butter	4,76	"
	Abendmilch	Wasser	82,405	"
		Butter	6,74	"
12. Januar.	Morgenmilch	Wasser	82,95	"
		Butter	6,76	"
	Mittagmilch	Wasser	83,87	"
		Butter	5,66	"

12. Januar.	Abendmilch	Wasser	84,52	pC.
		Butter	5,29	„
13. Januar.	Morgenmilch	Wasser	85,33	„
		Butter	4,54	„
	Mittagmilch	Wasser	85,16	„
		Butter	4,68	„
	Abendmilch	Wasser	84,81	„
		Butter	4,63	„
14. Januar.	Morgenmilch	Wasser	83,75	„
		Butter	5,205	„
	Mittagmilch	Wasser	85,15	„
		Butter	4,51	„
	Abendmilch	Wasser	83,46	„
		Butter	5,22	„
15. Januar.	Morgenmilch	Wasser	83,89	„
		Butter	5,09	„
	Mittagmilch	Wasser	82,315	„
		Butter	5,4	„

Im Ganzen.

Wassergehalt : 84,65 pC. Mittel aus 20 Bestimmungen.
Buttergehalt : 4,92 „ „ „ 22 „

Payen fand in der Ziegenmilch 4,08 pC. Butter (Ann. de chim. et de phys. 1839, p. 144). Die Kuhmilch enthält nach Playfair 4,90 pC. Fett im Mittel aus 9 Beobachtungen; nach Poggiale, Mittel aus 10 Analysen, 4,38 pC.

Nach den verschiedenen Tageszeiten.

Buttergehalt :	*Morgenmilch*	4,607	pC.	Mittel	aus	7	Analysen.
	Mittagmilch	4,946	„	„	„	8	„
	Abendmilch	5,224	„	„	„	8	„
Wassergehalt :	*Morgenmilch*	84,892	„	„	„	6	„
	Mittagmilch	84,964	„	„	„	7	„
	Abendmilch	84,436	„	„	„	7	„

Bestimmung d. Salze :	13. Jan.	Morgenmilch	0,48 pC.		
	14. „	Morgenmilch	0,46 „	Mittel :	
	14. „	Mittagmilch	0,47 „	0,47 pC.	
	15. „	Mittagmilch	0,48 „		

Die Kuhmilch enthält durchschnittlich 0,55 bis 0,85 pC. Salze.

Best. d. Milchzuckers :	12. Jan.	Morgenmilch	4 pC.		
	13. „	Morgenmilch	4,57 „	Mittel :	
	15. „	Morgenmilch	4,52 „	4,415 pC.	
	15. „	Mittagmilch	4,57 „		

Das Thier, was die Milch geliefert hatte, wurde mit Heu, Rauhstroh und den Abfällen aus der Küche gefüttert. Es sollte in vier Wochen Junge bekommen.

Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Blutlaugensalz;

von Dr. *Chr. Grimm* und *G. Ramdohr* in Marburg.

Nach Fownes (diese Annalen XLVIII, 38) erhält man beim Erhitzen von 1 Theil fein gepulvertem Blutlaugensalz mit 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure sehr reines Kohlenoxydgas, welches nur gegen Ende der Operation eine geringe Menge schwefliger Säure, aber keine Spur von Kohlensäure enthalten soll. Wir fanden dagegen bei mehreren Versuchen, dafs das nach dieser Methode resultirende Kohlenoxydgas stets eine geringe Beimengung von Kohlensäure neben der schwefligen Säure enthält. Da diese Darstellungsmethode des Kohlenoxydgases bisher noch keinen allgemeineren Eingang gefunden hatte, so schien es uns von Interesse, dieselbe einer nochmaligen Prüfung und insbeson-

dere das so erhaltene Kohlenoxydgas einer genaueren eudiometrischen Untersuchung zu unterwerfen.

Das Auftreten der Kohlensäure beobachteten wir stets nur zur Anfang der Operation, gleichzeitig mit schwefliger Säure. Nach kurzer Zeit hört die Entwickelung dieser beiden Gase auf und man erhält nun chemisch reines Kohlenoxydgas. Wenn die Mischung der Schwefelsäure mit dem Blutlaugensalz bis auf einen gewissen Grad erhitzt ist, den man leicht daran erkennen kann, dafs dieselbe im Kolben zu schäumen anfängt, so geht die Entwickelung des Kohlenoxydgases verhältnifsmäfsig lange Zeit von selbst vor sich. Man thut defshalb gut, sehr vorsichtig zu erwärmen und das Feuer, sobald dieser Punkt eintritt, unter dem Kolben wegzunehmen. Hört dann die freiwillige Gasentwickelung auf und erhitzt man von neuem, so erhält man noch eine weitere Menge Kohlenoxyd, welches aber mehr oder weniger durch schweflige Säure verunreinigt ist. Anfangs entsteht im Kolben eine weifse Masse; im Ansehen ist diese der Verbindung von Eisencyanür und Cyankalium (KCy + 2 FeCy), welche bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Blutlaugensalz gemengt mit schwefelsaurem Kali nach der Destillation zurückbleibt, ähnlich. Beim weiteren Verlauf der Operation löst sie sich klar auf und trübt sich erst zuletzt, unter reichlicher Ausscheidung von kleinen, weifsen, perlmutterartig glänzenden Krystallblättchen.

Dieselben lassen sich leicht aus dem Rückstande dadurch gewinnen, dafs man die Masse mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit von den Krystallen durch ein Filter trennt. Erhitzt man die Mischung nicht hinreichend lange, so erhält man diese Krystalle beim Vermischen mit Wasser nicht, sondern es wird Berlinerblau ausgeschieden und schwefelsaures Kali ist in der Flüssigkeit aufgelöst.

I. *Analyse der Gase.*

	Beobacht. Vol.	Temperat.	Baromet.	Höhe der Quecksilbersäule über d. Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1000mm Druck	
1. Anfängliches Vol. (feucht)	126,1	+3,6	729,1	52,9	83,1	Differenz = 9,8 CO_2 u. SO_2
2. Nach Absorpt. d. CO_2 u. SO_2 (trock.)	112,4	+3,8	728,6	66,8	73,3	
3. Gasvolum nach d. Ueberfüll. (feucht)	245,0	+3,9	730,1	421,6	73,0	Differenz = 90,4 Vol. O
4. Nach Zulassung v. Sauerstoff (feucht)	379,5	+4,2	730,4	287,0	163,4	
5. Nach der Verbrennung (feucht)	331,7	+4,4	730,8	334,5	127,3	Differenz = 73,6 Vol. CO_2
6. Nach Absorption der CO_2 (trocken)	202,8	+4,8	733,7	464,2	53,7	
7. Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	515,4	+5,2	733,1	152,7	293,5	Differenz = $\frac{161,7}{3}$ = 53,9 Vol. O
8. Nach d. Verbrennung (feucht)	338,4	+5,2	731,5	328,0	131,8	

Hieraus ergiebt sich durch die Differenz zwischen 1 und 2 (9,8) ein Procentgehalt von 11,79 an Kohlensäure und schwefliger Säure. Andererseits ist ersichtlich, dafs 73,0 des von CO_2 und SO_2 befreiten Gases 73,6 Vol. CO_2 bildeten (Differenz von 5 und 6). Es wurden demnach 90,4 — 53,9 Volumina Sauerstoff = 36,5 verbraucht. Die fehlenden 53,9 Vol. Sauerstoff ergeben sich aus der Differenz von 7 und 8 = $\frac{161,7}{3}$ = 53,9. Da zur Verbrennung von 73,0 Vol. CO, 36,5 Vol. Sauerstoff, zu 1 Vol. CO_2 erforderlich sind, so folgt hieraus, dafs das von CO_2 und SO_2 befreite Gas aus chemisch-reinem Kohlenoxyd bestand. 100 Vol. des untersuchten Gases bestehen mithin aus 11,79 CO_2 und SO_2 und 88,21 CO.

II. *Analyse der Krystallblättchen.*

Nach beendeter Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blutlaugensalz, was an dem Aufhören der Entwickelung von

SO_3 zu erkennen ist, wurde die ganze Masse mit Wasser verdünnt, die Krystalle auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Die Krystalle erhielten beim Auswaschen einen Stich ins Violette, nach dem Trocknen erschienen sie schwach gelblich, von perlmutterartigem Glanz, dem schwefelsauren Anilin sehr ähnlich. Das Trocknen geschah so, dafs sie einige Tage über englischer Schwefelsäure aufbewahrt und dann längere Zeit bis 100° C. im Luftbad erhitzt wurden.

1,6245 Grm. lieferten in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt nach dem Auswaschen und Glühen des Niederschlags 0,4989 Eisenoxyd.

Aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure durch Baryt entfernt und der Ueberschufs des letzteren durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Durch Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstands blieben 0,2225 Chlorkalium = 0,1404 Kali.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurden 0,737 Grm. der Substanz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure warm gelöst und mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden auf diese Weise 1,3261 schwefelsaurer Baryt = 0,4547 Schwefelsäure erhalten.

Auf 100 Theile berechnet geben diese Bestimmungen folgende Zahlen :

Eisenoxyd	30,10
Schwefelsäure	61,70
Kali	8,54
	100,34.

Diese Zahlen entsprechen keinem bestimmten Aequivalentverhältnifs, denn die Formel $2\ (Fe_2O_3,\ 3\ SO_3) + K\ddot{S}$ verlangt in 100 Theilen :

Eisenoxyd	32,8
Schwefelsäure	57,4
Kali	9,6
	99,8.

Beim Auswaschen des Salzes bemerkten wir, dafs das abfliefsende Wasser auch nach längere Zeit fortgesetztem Auswaschen sauer reagirte, so dafs dadurch eine theilweise Zersetzung des Salzes erfolgte, wodurch sich die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen erklären mag. Die von den Krystallen getrennte Lösung, wie man sie nach der vollendeten Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blutlaugensalz erhält, enthielt aufser Schwefelsäure, Kali und Ammoniak.

Aus den obigen Resultaten geht hervor, dafs diese Methode der Darstellung des Kohlenoxydgases, obgleich aufser diesem noch Kohlensäure und schweflige Säure auftreten, dennoch sehr brauchbar ist. Man erhält leicht auf diese bequeme und wohlfeile Art eine reichliche Menge Kohlenoxyd, wenn man die Vorsicht braucht, das Gas vorher durch Kalilauge zu reinigen. Wir erhielten aus einer halben Unze Blutlaugensalz ungefähr 250 Cubikzoll reines Kohlenoxyd. In Bezug auf die Bildung der Kohlensäure und schwefligen Säure läfst sich nicht anders annehmen, als dafs dieselben durch einen Nebenprocefs gebildet werden. Der Kohlenstoff des Cyans wird auf Kosten des Wassers fast vollständig zu Kohlenoxyd oxydirt, während der Wasserstoff des Wassers mit dem Stickstoff des Cyans zu Ammoniak zusammentritt. Aufserdem reducirt aber auch ein Theil des Kohlenstoffs die Schwefelsäure zu schwefliger Säure und verwandelt sich dadurch in Kohlensäure, woraus das anfängliche Auftreten dieser beiden Gase folgt.

Ueber Versilberung und Vergoldung von Glas;

von *Justus Liebig.*

(Aus den Berichten der technischen Commission der königl. Academie der Wissenschaften in München.)

Versilberung von Glas. — Durch den Wunsch meines Collegen Herrn von Steinheil bin ich veranlafst worden, einige Versuche zur Ermittelung eines Verfahrens zum Versilbern von Glas in *der Kälte*, im Besonderen zur Darstellung fehlerfreier optischer Spiegel anzustellen, die ich in dem Folgenden beschreiben will.

Die Versilberungsflüssigkeit, welche nach dem Urtheil des Herrn v. Steinheil dem gewünschten Zwecke vollkommen entspricht, ist eine ammoniakalische, mit kaustischem Kali oder Natron versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die mit einer Lösung von Milchzucker in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vermischt das Silber auf Glasoberflächen als Spiegel absetzt.

Zu ihrer Darstellung löst man 10 Grm. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 200 Cubikcentimetern Wasser und setzt so viel ätzende Ammoniakflüssigkeit zu, als nöthig ist, um eine klare Lösung zu erhalten. Diese Flüssigkeit wird jetzt nach und nach verdünnt mit 450 Cubikcentimeter einer Kalilauge von 1,05 spec. Gewicht, oder mit demselben Volum einer Natronlauge von 1,035. Bei dem Zusatz dieser Aetzlauge zu der ammoniakalischen Silberlösung entsteht in der Regel ein schwarzbrauner Niederschlag, den man sogleich wieder zum Verschwinden bringen mufs durch einen neuen Zusatz von Aetzammoniakflüssigkeit. Wenn alle Kali- oder Natronlauge zugesetzt ist, verdünnt man die Mischung mit so viel Wasser, um ein Volum von 1450 CC. zu erhalten. Die Mischung wird jetzt tropfenweise mit einer verdünnten

Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, bis ein bleibender starker grauer Niederschlag (nicht Trübung) entsteht, und zuletzt so viel Wasser zugefügt, dafs man im Ganzen 1500 CC. ($1\frac{1}{2}$ Liter) Flüssigkeit erhält. Jeder Cubikcentimeter enthält hiernach etwas mehr als 6,66 Mgrm. salpetersaures Silberoxyd oder 4,18 Mgrm. Silber. Wenn die Versilberungsflüssigkeit einen reinen Spiegel geben soll, so darf sie kein freies Ammoniak enthalten, sondern dieses mufs mit Silberoxyd vollkommen gesättigt sein. Zum Zwecke dieser Sättigung kann man etwas von der Silberlösung zurückbehalten und am Ende zusetzen. In diesem Fall enthält 1 CC. Flüssigkeit etwas weniger als 4,18 Mgrm. Silber in Lösung.

Die Kali- oder Natronlauge mufs frei von Chlormetallen sein; es mufs dazu reines chlorfreies kohlensaures Kali, oder, was sich leichter darstellen läfst, reines kohlensaures Natron in reinem Wasser gelöst und mit Kalkhydrat, welches vorher durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von allen Chlorverbindungen befreit ist, kaustisch gemacht werden. Die erhaltene Lauge wird nicht filtrirt, sondern man läfst sie durch Stehen ganz klar werden.

Unmittelbar vor der Anwendung dieser Flüssigkeit zur Versilberung mischt man sie mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ ihres Volums der Milchzuckerlösung, welche 1 Gewichtstheil Milchzucker in 10 Th. Wasser enthält.

Die Versilberung von kleineren hohlen oder erhabenen Spiegelgläsern bietet keine Schwierigkeit dar. Auf der Rückseite des Spiegelglases befestigt man vermittelst eines Harzkittes einen Stab oder einen Messinghaken, welche das Aufhängen oder Schwebenderhalten des horizontalen Glasstückes möglich machen. Man setzt jetzt unter das aufgehängte Glas eine passende Glas- oder Porcellanschale, so dafs zwischen der zu versilbernden Glasoberfläche und dem Boden des Gefäfses sich ein Zwischenraum von einem halben

Zoll befindet, und giefst die mit Milchzucker unmittelbar vorher gemischte Versilberungsflüssigkeit in die Schale hinein, bis die Flüssigkeit die Oberfläche des Glases berührt und vollständig benetzt; das Glasstück wird also in die Flüssigkeit eingehängt.

Zur Herstellung von ebenen Spiegeln habe ich Kästchen von Guttapercha sehr zweckmäfsig gefunden; sie werden nach dem Muster der Glasplatte aus einem gewalzten Stück Guttapercha in der Weise ausgeschnitten, dafs ein Rand von etwa 1 Zoll bleibt, den man, nachdem die Platte in heifsem Wasser erweicht ist, umbiegt. Die Schnittränder an den vier Ecken werden mit einem heifsen Spatel oder Messer wasserdicht zusammengelöthet. Beim Versilbern legt man in jede der vier Ecken des Guttaperchakästchens einen kleinen Träger oder Kegel von demselben Material, welcher bestimmt ist, beim Einlegen die Glasplatte zu tragen und einen Zwischenraum zwischen dem Boden des Kästchens und der zu versilbernden Glasfläche zu schaffen, welcher nicht weniger als ½ Zoll betragen darf. Die Höhe der Kegel oder der gewählten Träger mufs darnach eingerichtet sein. Beim Versilbern wird der Zwischenraum durch Eingiefsen der Versilberungsflüssigkeit ausgefüllt. Die Versilberung der Glasoberfläche soll an der Oberfläche der Versilberungsflüssigkeit und nicht am Boden des Gefäfses vor sich gehen, und eine jede andere Vorrichtung erfüllt den Zweck, durch welche die Glasplatte auf der Oberfläche schwimmend oder schwebend erhalten wird.

Die Vorrichtungen, die ich gewählt habe, sind, wie man leicht bemerkt, sehr unvollkommen und in der technischen Ausführung dürften eine Menge Verbesserungen anzubringen sein. Die Glastafeln könnten vielleicht kastenförmig gestellt werden, so dafs zwischen je zwei Tafeln ein Abstand von 1 Zoll sich befindet.

Die Reduction des Silbers geht nach der Mischung der alkalischen Silberlösung mit der Milchzuckerlösung augenblicklich vor sich; die Mischung färbt sich sogleich dunkel. Die eingelegte Glastafel erscheint in wenigen Minuten schwarz, nach einer Viertelstunde wird sie spiegelnd und die Reduction ist vollendet, wenn die zwischen dem Glasrand und der Gefäfswand stehende Flüssigkeit mit einer weifsen spiegelnden Silberhaut überzogen ist. Es schlägt sich, wie sich von selbst versteht, während der Reduction die ganze Menge des ursprünglich in Lösung befindlichen Silbers nieder, und nur der kleinste Theil desselben bleibt an der Platte als Spiegel haften.

Nach einer genauen Bestimmung des an einem Spiegel haftenden Silbers betrug die Menge desselben auf einer Fläche von 226 Quadratcentimeter 49 Milligramm. Die Versilberung eines Spiegels von einem Quadratmeter Fläche würde demnach 2,210 Grm. Silber oder den Werth von 14 Kreuzer in Anspruch nehmen.

Die zur Versilberung eines Spiegels von 226 Quadratcentimeterfläche nöthige Menge Versilberungsflüssigkeit beträgt 280 Cubikcentimeter, welche 1170 Mgrm. Silber enthalten; es schlagen sich mithin 1170 — 49 = 1121 Mgrm. Silber in der Flüssigkeit und an den Wänden des Gefäfses nieder, welche wieder gesammelt und in salpetersaures Silberoxyd verwandelt werden müssen. Hierbei ist ein Verlust unvermeidlich. Die belegte Glasplatte wird nach der Versilberung aus der Flüssigkeit herausgenommen, mit warmem destillirtem Wasser abgewaschen und an einem erwärmtem Orte getrocknet. Man mufs sehr vorsichtig sein, die Versilberung bei dem Herausnehmen und Abwaschen der Platte mit den Fingern nicht zu verletzen, indem sonst an der verletzten Stelle das Wasser zwischen dem Silberbelege und der Glas-

fläche durch Capillarität eindringt und der Silberbeleg sich ablöst.

Nach dem Trocknen haftet der Silberbeleg an der Glasfläche so fest, dafs er sich nur schwer mit dem Finger abreiben läfst.

Wenn die Glasplatte nach dieser Vorschrift von der Oberfläche der Flüssigkeit aus versilbert wird, so belegt sich das Glas gleichförmig mit Silber, so zwar, dafs die Silberschicht oder der Glasspiegel auf seiner Rückseite einen sehr schönen, etwas opalisirenden Silberspiegel darstellt, der durch vorsichtiges Poliren mit feinem Polirroth und Sammt zu einem vollkommenen Silberspiegel wird.

Es ist mir häufig gelungen, ganz vollkommene, fehlerfreie ebene Silberspiegel darzustellen, allein bei meiner sehr unvollkommenen Einrichtung war diefs mit Schwierigkeiten verbunden. Eine der gröfsten und für mich kaum überwindlichen Schwierigkeiten lag in dem Putzen des Glases, welches versilbert werden sollte; diese Schwierigkeiten sind, wie ich glaube, nur technische, denn alle Gläser, welche Herr Hofrath Hanfstängl die Güte hatte in seiner photographischen Anstalt mir für diesen Zweck herstellen zu lassen, gaben untadelhafte Spiegel; die in meinem Laboratorium geputzten Gläser bekamen in der Regel Flecken, welche den Strich der Wischlappen zeigten.

Der Boden des Gefäfses mufs von der Glasoberfläche des künftigen Spiegels gleich weit entfernt sein; wenn an der einen Stelle die Höhe der Flüssigkeit weniger beträgt, als an einer andern, so setzt sich an dieser eine dünnere Schicht Silber ab und der Spiegel erscheint dann an diesen Stellen dunkler, wie an den andern, welche mehr Licht reflectiren.

Die gleichförmige Benetzung des Glases von der Flüssigkeit ist eine nothwendige Vorbedingung zu einem tadelfreien

Spiegel; die kleinste Luftblase macht an der Stelle, wo sie haftet, ein kleines Loch im Spiegelbeleg, welches im Spiegel selbst übrigens nicht wahrgenommen wird.

Ich habe es zweckmäfsig gefunden, vor dem Einlegen der Platte in das Kästchen die Oberfläche des Glases mit Weingeist zu benetzen, welcher die anhängende Luftschicht leichter beseitigt, als Wasser.

Wenn die Glasplatte auf dem Boden des Kästchens liegt, so belegt sie sich zwar eben so vollkommen, wie an der Oberfläche, allein der ganze Silbergehalt der Flüssigkeit schlägt sich alsdann auf der Glasplatte in Gestalt eines grauen Pulvers nieder, welches zum grofsen Theil so fest haftet, dafs es sich ohne mechanische Mittel, welche den Spiegelbeleg gefährden, nicht hinwegschaffen läfst. Durch die weit gröfsere Silbermenge, welche in dieser Weise an dem Glase, ohne allen Zweck, haften bleibt, wird natürlich der Spiegel sehr vertheuert.

Der trockene, etwas erwärmte Silberspiegel wird vor der Fassung in den Rahmen mit einem schwachen farblosen Firnifs überzogen, hauptsächlich zu dem Zweck, um den Beleg vor einer mechanischen Beschädigung durch die Hände noch mehr zu schützen. Eine Auflösung von Dammarharz in Weingeist eignet sich hierzu ganz gut.

Vergoldung von Glas. — Glas läfst sich dauerhaft und spiegelnd nur in der Wärme vergolden. Die Vergoldungen in der Kälte sind von schöner Farbe und Glanz, aber sie haften nicht und lösen sich beim Waschen mit Wasser von dem Glase ab.

Die Vergoldungsflüssigkeit bereitet man sich, indem man eine beliebige Menge reines Gold in Königswasser löst, dieser Lösung auf je ein Gramm Gold 292 Milligramme Kochsalz zusetzt, zur Trockne abdampft und bis zur Entfernung aller freien Säure erhitzt. Man löst alsdann das Doppelsalz

in Wasser auf und setzt so viel Wasser zu, dafs die Lösung in 100 Cubikcentimeter Flüssigkeit genau 1000 Mgrm. Gold enthält. Man bereitet sich jetzt zwei *Flüssigkeiten*, die eine, indem man von dieser Goldlösung 50 CC. mit 20 CC. einer Natronlauge von 1,035 sp. Gew. und 300 CC. Wasser in einem Glaskolben mischt, zum Sieden erhitzt und siedend bis auf 250 CC. einkocht. Zur zweiten Flüssigkeit nimmt man ebenfalls 50 CC. Goldlösung, setzt 20 CC. der obigen Natronlauge und 230 CC. Wasser zu und stellt das Gefäfs eine Stunde lang in siedendes Wasser.

Beide Flüssigkeiten werden alsdann gemischt und sind frisch bereitet zur Vergoldung geeignet.

Wenn man ein Glasgefäfs inwendig vergolden will, so giefst man in dieses Gefäfs den zehnten Theil seines Voluminhalts einer Mischung von 2 Theilen Weingeist und 1 Theil Aether und füllt es sodann mit der noch heifsen Vergoldungsflüssigkeit an. Das Gefäfs setzt man sodann in Wasser, dessen Temperatur 80° C. nicht übersteigen darf. In 10 bis 15 Minuten überzieht sich dessen innere Fläche mit einer spiegelnden Goldhaut, und man nimmt das Gefäfs aus dem heifsen Wasser heraus, wenn die Wände im durchfallenden Lichte undurchsichtig sind, oder eine tief dunkelgrüne Farbe zeigen.

Es bedarf wohl kaum hervorgehoben zu werden, dafs die alkalische Goldauflösung durch den Weingeist unter diesen Umständen immer reducirt wird, aber das Glas bedeckt sich nur dann mit einer spiegelnden Goldschicht, wenn die Flüssigkeit eine solche Beschaffenheit besitzt, dafs die Adhäsion des Goldes zum Glas um etwas gröfser, als die des Goldes zum Wasser ist; im ersteren Fall schlägt sich das Gold nur am Glas, im anderen nur in der Flüssigkeit nieder. Es ist sehr schwierig, diesen Punkt genau zu treffen, und jeder, auch der kleinste Fehler in der Mischung, macht das Gelin-

gen unmöglich. Ich habe die schönsten Vergoldungen damit erhalten, aber in anderen Fällen, wo etwas versäumt wurde, was ich nicht auszumitteln vermochte, war jede Bemühung vergeblich; ich glaube defshalb nicht, dafs sich diese Vergoldung überhaupt im Grofsen verwenden läfst. Die Mischung vergoldet nur frisch und nach 24 Stunden nicht mehr; es gehen hierbei ganz eigenthümliche Veränderungen in der Vergoldungsflüssigkeit vor, auf deren Ermittelung ich weit mehr Zeit hätte verwenden müssen, als der Gegenstand werth war. In dem zur Vergoldung geeigneten Zustand besitzt die Flüssigkeit einen sehr schwachen Stich ins Gelbliche, beim längeren Stehen wird sie farblos. Aus der ganz farblos gewordenen Flüssigkeit reducirt Weingeist das Gold nur schwierig.

Neues Verfahren zur Darstellung der Ameisensäure, nach *Berthelot* *).

Berthelot hatte vor einiger Zeit **) gezeigt, dafs das Kohlenoxyd sich unter Mitwirkung von Kali mit dem Wasser zu Ameisensäure vereinigen könne. Er hat jetzt gesucht ein Verfahren aufzufinden, bei welchem sich das Kohlenoxyd im Entstehungszustand mit Wasser zu Ameisensäure verbinde. Dafs dieses bei der Zersetzung der Oxalsäure durch Hitze:

$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2O_2 + H_2O_2$$

wirklich eintritt, hat Gay-Lussac ***) schon vor längerer Zeit gezeigt; doch ist die Menge der auf diese Art sich bil-

*) Compt. rend. XLII, 447.

**) Diese Annalen XCVII, 125.

***) Diese Annalen I, 30.

denden Ameisensäure nur gering. Alles bei der Zersetzung der Oxalsäure entstehende Kohlenoxyd kann hingegen, wie Berthelot fand, zur Bildung von Ameisensäure verwendet werden, wenn man Glycerin zugegen sein läfst, welches Berthelot hier als durch Contact wirkend betrachtet. Er bringt in eine 2 Liter haltende Retorte 1 Kilogramm käufliche Oxalsäure, 1 Kilogramm syrupdickes Glycerin und 100 bis 200 Gramm Wasser, und erwärmt gelinde (die Temperatur darf kaum 100° übersteigen), wo bald lebhaftes Aufbrausen eintritt und Kohlensäure sich entwickelt. Nach 12 bis 15 Stunden ist alle Oxalsäure zersetzt; die Hälfte ihres Kohlenstoffgehalts ist als Kohlensäure weggegangen; eine geringe Menge ameisensäurehaltigen Wassers ist überdestillirt und der Rückstand in der Retorte ist Glycerin, welches fast alle gebildete Ameisensäure aufgelöst enthält. Zur Abscheidung der letzteren giebt man am besten ½ Liter Wasser in die Retorte und destillirt anhaltend, unter steter Ersetzung des aus der Retorte verdampfenden Wassers, bis etwa 6 bis 7 Liter Flüssigkeit übergegangen sind, die dann fast alle Ameisensäure enthalten; das rückständige Glycerin kann zur Umwandlung neuer Mengen Oxalsäure zu Ameisensäure ganz in derselben Weise dienen. Als nach einander 3 Kilogramm Oxalsäure auf diese Art verarbeitet wurden, betrug die Gesammtausbeute an Ameisensäure 1,05 Kilogramm; nach der Gleichung

$$C_4H_2O_8, 4\,HO = C_2O_4 + 4\,HO + C_2H_2O_4$$

sollten 3 Kilogramm Oxalsäure 1,09 Kilogramm Ameisensäure geben.

Die auf diese Weise dargestellte Ameisensäure ist sehr rein und frei von Oxalsäure.

Es ist wesentlich, dafs die Zersetzung der Oxalsäure nicht übereilt werde. Steigt die Temperatur des Inhalts der Retorte zu hoch, so tritt anfangs eine raschere Entwickelung von

Kohlensäure ein, welche später aufhört; nun aber steigt die Temperatur bald auf 190 bis 200° und dann beginnt eine neue Gasentwickelung, von Kohlenoxydgas herrührend. Die unter solchen Umständen überdestillirende Flüssigkeit enthält natürlich viel weniger Ameisensäure, als man bei langsamer geleiteter Operation aus der angewendeten Oxalsäure erhalten könnte. Diese Entwickelung von Kohlenoxydgas rührt her von der Zersetzung der im Glycerin (wie Ammoniak in Wasser) gelöst enthaltenen Ameisensäure; auch reine Ameisensäure, in verschlossenen Gefäfsen während einiger Stunden auf 200 bis 250° erhitzt, zersetzt sich zm gröfseren Theile zu Wasser und Kohlenoxydgas. Berthelot empfiehlt zur Darstellung von Kohlenoxydgas aus Oxalsäure, diese mit Glycerin gemischt zu erhitzen, und nach beendigter Entwickelung von Kohlensäure das bei weiterem Erhitzen frei werdende Kohlenoxydgas für sich aufzufangen.

Eine Kupferbestimmung;

von Dr. *Th. Fleitmann.*

Im Novemberheft 1855 dieser Annalen beschreibt Herr Dr. Mohr eine einfache Methode der Kupferbestimmung, bei deren Durchlesen ich mir den Vorwurf machen mufs, eine Kupferbestimmungsmethode nicht bekannt gemacht zu haben, deren ich mich bereits seit mehreren Jahren mit grofsem Vortheil bedient habe und die mir vor der oben erwähnten, so wie auch vor dem Verfahren der Reduction zu Kupferoxydul mittelst Traubenzucker und nachheriges Titriren in vielen Fällen, wo es sich um Erlangung eines raschen Resultates handelt, den Vorzug zu verdienen scheint.

Ich fälle die Kupferlösung, wenn sie frei von Salpetersäure und hinderlichen Metallen, wie Antimon und Arsenik

ist, mit reinem metallischem Zink, entferne das überschüssige Zink durch Digeriren mit reiner verdünnter Schwefelsäure, süfse den Kupferniederschlag, wenn Eisen zugegen war, mit gekochtem Wasser aus und löse ihn in einer sauren Lösung von reinem Eisenchlorid. Die Auflösung des Kupfers geschieht sehr rasch, fast augenblicklich, und liefert das doppelte Aequivalent Eisenoxydul, welches mit übermangansaurem Kali auf bekannte Weise titrirt wird.

Bei solchen Lösungen, bei welchen ein Vorhandensein von Salpetersäure die Fällung erschweren würde, versetze ich mit überschüssigem Ammoniak, filtrire vom etwa vorhandenen Eisenoxyd (auch Wismuth- oder Bleioxyd), und bewirke die Fällung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung mittelst feingeraspeltem oder geschabtem Zink. Dieselbe geht bei einiger Erwärmung ziemlich rasch von Statten und es ist deren Beendigung bei nickelfreien Lösungen an dem gänzlichen Verschwinden der blauen Farbe zu erkennen. Das so gefällte Kupfer wird zunächst durch Waschen von den salpetersauren Salzen gereinigt, sodann durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure vom überschüssigen Zink. Schliefslich wird wie oben verfahren. Die Zerstörung der Salpetersäure mittelst Zink, wie Mohr vorschlägt, erfordert bei Gegenwart von grofsen Mengen sehr viel Zink, und die geringste Spur von Blei, Antimon oder Arsenik in demselben macht das Resultat der Bestimmung ungenau.

Das Verfahren der Fällung in ammoniakalischer Lösung gestattet auch eine Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart von Arsenik, eines so häufigen Begleiters desselben. In diesem Falle verwandelt man den Arsenik in Arsensäure, versetzt mit Ammoniak im Ueberschufs, fällt mit schwefelsaurer Magnesia und behandelt die filtrirte kupferhaltige Lösung wie oben angegeben.

Ueber die Löslichkeit der Knochen in Wasser.

Läfst man Knochenpulver, wie es als Düngmittel für die Landwirthschaft auf den Knochenmühlen bereitet wird, einige Zeit lang mit Wasser in Berührung und filtrirt das letztere dann ab, so findet man in demselben eine leicht nachweisbare Menge von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia aufgelöst. Man erhält dasselbe Resultat, wenn man ein durch langes Kochen von aller Kohlensäure befreites Wasser anwendet. Als durch eine und dieselbe Menge von Knochenpulver mehrere Monate lang Wasser hindurchfiltrirt wurde, liefs sich fortwährend ein Gehalt an jenen phosphorsauren Erdsalzen darin nachweisen, ja ihre Menge schien sogar zuzunehmen in dem Mafse, wie die organische Materie der Knochen während dieser langen Berührung mit Wasser und Luft in Fäulnifs überging und das abfliefsende Wasser trübe und übelriechend wurde. Diese Thatsache scheint nicht ohne practischen Werth für die Landwirthschaft zu sein, denn sie zeigt, dafs aus den Knochen, ohne alle künstliche Zubereitung, die phosphorsauren Erdsalze ausgezogen und im gelösten Zustand in den Boden übergeführt werden können, vielleicht gerade in der, für die Functionen, für die sie bestimmt sind, erforderlichen Menge, und dafs bei der Anwendung von Knochenpulver als Düngmittel einfach vielleicht die Präparation hinreicht, dafs man es während der Sommerzeit in Haufen fortwährend benetzt und feucht erhält.

W.

Darstellung von reinem Silber aus kupferhaltigem;

von Dr. *Wilh. Wicke.*

Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure abgeraucht, mit Wasser verdünnt und beide Oxyde

durch einen Ueberschufs von kohlensaurem Natron in der Wärme gefällt. Die beiden kohlensauren Salze werden dann unter Erhitzen durch eine Traubenzuckerlösung reducirt, das Kupferoxyd zu Oxydul, das Silberoxyd zu Metall. Die Reduction beginnt sofort, das Kochen mufs aber, um sicher alles kohlensaure Silber zu reduciren, eine Zeit lang fortgesetzt werden. Der Niederschlag wird filtrirt und noch feucht mit kohlensaurem Ammoniak in der Wärme behandelt. Das Kupfer löst sich auf, das Silber bleibt rein zurück. Die Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak wird so oft wiederholt, als sich die Lösung noch blau färbt. Das Auswaschen geschieht durch Decantiren.

Ist das Silber nicht vollständig reducirt, so wird sich in dem kohlensauren Ammoniak auch Silber auflösen. Bei dem von mir angestellten Versuch fand sich kein Silber im Filtrat. Das Kochen mit Traubenzucker war circa 10 Minuten unterhalten worden.

Statt des kohlensauren Natrons wird man beide Metalle auch durch Kali in der Wärme fällen und dann mit den Oxyden die Reduction vornehmen können.

Das Verfahren ist einfach und in kürzester Zeit auszuführen.

Analyse des Manganspaths von Oberneisen;

von *A. Birnbacher*,

Assistent am chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe

---

Die von Breithaupt mit dem Namen Himbeerspath bezeichnete Varietät des Manganspaths wurde in spitzen Rhomboëdern mit der Endfläche von Prof. Dr. Sandberger bei Oberneisen bei Dietz in Nassau aufgefunden und deren Form und Vorkommen beschrieben *). Eine Analyse dieses Minerals erschien demselben wünschenswerth. Diese wurde von Hrn. Prof. Dr. Weltzien mir übertragen und gab folgendes Resultat :

Angewandte Substanz 1,1125 Grm.

MnO = 0,6279	entspr.	0,3880 CO_2	= MnO, CO_2 = 1,0159	=	91,31 pC.
CaO = 0,0336	"	0,0264 CO_2	= CaO, CO_2 = 0,0600	=	5,71 "
FeO = 0,0211	"	0,0129 CO_2	= FeO, CO_2 = 0,0340	=	3,06 "
			1,1099	=	100,08 pC.

---

*) Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau. 9. Heft, zweite Abtheil., S. 46, Jahrgang 1853.

Ausgegeben den 16. April 1856.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XCVIII. Bandes zweites Heft.

Untersuchung des Wassers des Rakoczy's, Pandur's und Maxbrunnens zu Kissingen;

von *J. Liebig*.

Qualitative Analyse.

Das Wasser des Rakoczy's, Pandur's und Maxbrunnens ist, frisch aus der Quelle geschöpft, vollkommen klar. Es perlt sehr stark und besitzt in Folge seines Gehalts an freier Kohlensäure eine schwach sauere Reaction. Es schmeckt prickelnd, salzig. Beim Stehen an der Luft trübt es sich allmälig und setzt nach 2 bis 3 Minuten einen gelblichen Niederschlag ab. Beim Erhitzen findet eine sehr reichliche Gasentwickelung statt, und es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der bei dem Wasser des Rakoczy's und Pandur's röthlich-gelb gefärbt, bei dem des Maxbrunnens beinahe weifs ist. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit reagirt schwach alkalisch. Der Niederschlag enthält Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Fluor, Phosphorsäure, Kieselsäure und Kohlensäure. Das Filtrat enthält Kalk, Magnesia, Ammoniak, Lithion, Natron und Kali, ferner Chlor, Brom, Jod, Schwefelsäure, Salpetersäure und Borsäure. Von dem nach dem Sieden in Lösung bleibenden Bittererdehydrat rührt die schwach alkalische Reaction des gekochten Wassers her; es enthält kein kohlensaures Alkali.

Zur Aufsuchung und Nachweisung derjenigen Bestandtheile, die nur in kleinen Quantitäten in Mineralwassern enthalten zu sein pflegen, wurde der Abdampfrückstand von ungefähr 30 Liter Wasser aus jeder der drei Quellen verwendet.

Die Untersuchung wurde in allen drei Fällen auf gleiche Weise ausgeführt.

Untersuchung des beim Sieden und Verdampfen bleibenden Rückstands.

Der gröfste Theil des Salzrückstands wurde mit Wasser ausgekocht und gut ausgewaschen. Die wässerige Lösung wurde zu Versuchen verwendet, die unten beschrieben werden sollen. Der in reinem Wasser unlösliche Theil der Salze löste sich in Salpeter- oder Salzsäure mit Leichtigkeit auf; es blieb eine verhältnifsmäfsig nur kleine Menge von Kieselsäure und schwefelsaurem Kalke ungelöst. Dieser in verdünnten Säuren unlösliche Rückstand konnte neben den beiden angeführten Bestandtheilen etwa vorhandenen Baryt und Strontian als schwefelsaure Salze enthalten. Um ihn darauf zu prüfen, wurde er zunächst mit kohlensaurem und caustischem Natron ausgekocht. Man entfernte dadurch den gröfsten Theil der Kieselsäure. Das Ungelöste wurde mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Schwefelsäure mehr enthielt. Dann wurde das auf dem Filter gebliebene kohlensaure Salz in Salzsäure gelöst, zur Trockne abgedampft, wieder in wenig Wasser gelöst und mit Gypswasser versetzt. Selbst nach längerem Stehen entstand nicht die geringste Trübung, so dafs die Abwesenheit des Baryts und des Strontians in diesem Rückstande angenommen werden mufs. Mit der salpeter- und salzsauren Lösung, die von der Kieselsäure und dem schwefelsauren Kalk abfiltrirt worden war, stellte

man folgende Versuche an. Ein Theil der salpetersauren Lösung wurde mit einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in verdünnter Salpetersäure versetzt und gelinde erwärmt. Es entstand sehr bald eine Fällung von phosphorsaurem Molybdänsäure-Ammoniak, wodurch die Gegenwart der Phosphorsäure erwiesen ist.

Eine andere Quantität der salzsauren Lösung wurde mit etwas Salpetersäure gekocht, mit kohlensaurem Natron nahezu neutralisirt, dann mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryt im Ueberschufs versetzt und damit unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang im Kolben digerirt. Dann wurde filtrirt, der Niederschlag gut ausgewaschen und derselbe in verdünnter Salzsäure gelöst. Durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure entfernte man den Baryt aus dieser Lösung und brachte sie dann im Wasserbade beinahe zur Trockne, löste in Wasser, versetzte mit Weinsäure und Ammoniak und filtrirte nach 12 Stunden von einer sehr geringen Fällung ab, die wahrscheinlich aus phosphorsaurem Kalke bestand. Das Filtrat versetzte man mit Schwefelammonium, digerirte damit im wohl verschlossenen Kolben einige Tage lang, filtrirte sodann vom ausgeschiedenen Schwefeleisen ab, verdampfte das Filtrat in der Platinschale unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron und wenig Salpeter, und erhitzte den Rückstand schliefslich so lange zum schwachen Glühen, bis er weifs geworden war. Derselbe wurde in Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, die filtrirte Lösung mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und nach einiger Zeit von der entstandenen Fällung abfiltrirt. Der entstandene, sehr geringe flockig-voluminöse Niederschlag war phosphorsaure Thonerde. Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von etwas schwefelsaurer Magnesia und einer gröfseren Menge Ammoniak nach längerem Stehen eine kleine Quantität von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia aus, ein Beweis, dafs

der durch Ammoniak allein zuerst erhaltene Niederschlag phosphorsaure Thonerde und nicht Thonerdehydrat war, und noch mehr Phosphorsäure vorhanden ist, als die Thonerde bindet.

Eine dritte Quantität der salzsauren Lösung wurde mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, nach 24 Stunden abfiltrirt und die Schwefelmetalle in Salpetersäure gelöst. Die eine Hälfte dieser Lösung wurde mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne gebracht und geschmolzen. Die geschmolzene Masse zeigte sehr deutlich die characteristische grüne Farbe des mangansauren Kalis. Die andere Hälfte der salpetersauren Lösung wurde mit etwas Bleisuperoxyd erhitzt. Die Flüssigkeit zeigte, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, die prachtvoll purpurrothe Farbe der Uebermangansäure.

Da der schwefelsaure Strontian in Wasser, welches viel Kochsalz enthält, bedeutend löslicher ist, als in solchem Wasser, welches keine Chlormetalle enthält, so wurde eine besondere Quantität des Gesammtrückstands (in Wasser lösliche und unlösliche Salze) mit überschüssiger Schwefelsäure abgedampft und zuletzt schwach geglüht. Sodann wurde die Masse mit Wasser ausgelaugt und der in Wasser unlösliche Theil mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen. Die Schmelze wurde genau so behandelt, wie es oben bereits beschrieben ist.

Die salzsaure Lösung der alkalischen Erden gab mit Gypswasser versetzt nach einiger Zeit eine Trübung, Cölestinwasser brachte keine Trübung hervor. Nach dieser Reaction ist die Gegenwart einer sehr kleinen Menge von Strontian anzunehmen.

Zur Prüfung des in Wasser unlöslichen Theils des Salzrückstandes auf Fluor wurde derselbe geglüht, dann mit reiner, geglühter Kieselsäure, wie sie bei der Darstellung der Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten wird, innig gemengt, die

Mischung in einem geräumigen Kolben mit concentrirter Schwefelsäure nach und nach übergossen, längere Zeit gekocht und das sich entwickelnde Gas in Wasser, das etwas Ammoniak enthielt, geleitet. Das vorgeschlagene Wasser wurde bis zu einem kleinen Volumen abgedampft, aufs Neue etwas Ammoniak zugesetzt, abfiltrirt, nochmals abgedampft und dann die Flüssigkeit, die nur noch wenige Tropfen betrug, mit Schwefelsäure im Platinschälchen übergossen. Ein darüber gedecktes Uhrglas wurde an den Stellen, wo es vom Aetzgrunde frei war, schwach geätzt, so zwar, dafs die Aetzung beim Anhauchen sichtbar wurde. Auf dem Filter war eine sehr geringe Menge von Kieselsäure zurückgeblieben. Durch diese Reactionen ist die Gegenwart des Fluors erwiesen.

Untersuchung der löslichen Salze.

Die von den in Wasser unlöslichen Salzen abfiltrirte Flüssigkeit (s. oben) wurde zum Kochen erhitzt und mit kohlensaurem Natron so lange versetzt, als eine Fällung entstand. Das Filtrat theilte man in zwei Theile; den einen verwendete man zur Aufsuchung von Brom, Jod, Salpetersäure und Borsäure, den anderen zur Nachweisung von Kali und Lithion. Die Flüssigkeit war beim Fällen mit kohlensaurem Natron so weit verdünnt, dafs man keinen erheblichen Verlust an Lithion zu befürchten hatte. Zur Aufsuchung der erwähnten Säuren oder der sie vertretenden Elemente wurde die alkalisch reagirende Flüssigkeit so weit eingedampft, bis sich Kochsalz auszuscheiden begann. Die Mutterlauge wurde nun filtrirt und wiederum in zwei Theile getheilt, die eine Hälfte wurde zur Trockne gebracht, mit Weingeist ausgezogen und der Rückstand von der weingeistigen Lösung in sehr wenig Wasser aufgenommen. In dieser Lösung konnte Brom mittelst Chlorwasser und Aether sehr deutlich nachgewiesen

werden. Dagegen konnte die Jodreaction mit Stärke und Chlorwasser selbst bei der gröfsten Vorsicht nicht entschieden hervorgebracht werden. Dagegen trat die blaue Färbung der Stärke deutlich auf Zusatz von wenig in Schwefelsäure gelöster salpetriger Säure ein, und eben so auf einfachen Zusatz von reiner Salzsäure zu der mit Stärkekleister vermischten Lauge. Entschiedener noch brachte eine Lösung von jodsaurem Kali, die mit Salzsäure versetzt war, die Reaction hervor. Diese Flüssigkeit zeigte mit Stärkekleister allein keinerlei Farbenveränderung. Wurde sie aber mit der zu prüfenden Mutterlauge vermischt und ein wenig klarer Stärkekleister darüber geschichtet, so trat die blaue Farbe der Jodstärke sofort ein.

Die zweite Hälfte dieser alkalisch reagirenden Mutterlauge wurde wiederum bis zur Salzausscheidung eingedampft, die auskrystallisirten Salze von der Mutterlauge getrennt und diese kochend abfiltrirt. Mit reiner, concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriollösung wurde eine starke Reaction von Salpetersäure erhalten, ebenso wurde Indigolösung von der mit Schwefelsäure versetzten Lauge in beträchtlicher Menge entfärbt. Mit Salzsäure stark angesäuert zeigten eingetauchte Streifen von Curcumapapier eine sehr lebhaft braune Färbung, scharf abgegrenzt, so weit das Papier von der Flüssigkeit benetzt worden war. Uebergofs man die Mutterlauge mit Schwefelsäure und Alkohol, so war eine grüne Färbung am Saume der Alkoholflamme wahrzunehmen, so dafs die Gegenwart der Borsäure erwiesen ist.

Zur Nachweisung von Kali und Lithion wurde der zweite Theil der mit kohlensaurem Natron gefällten Mutterlauge mit Salzsäure schwach angesäuert, zur Trockne eingedampft und mit Weingeist ausgezogen. In einem Theil der weingeistigen Lösung entstand auf Zusatz von Platinchlorid ein beträchtlicher Niederschlag von Kaliumplatinchlorid. Der weitaus

gröfsere Theil der weingeistigen Lösung wurde abermals zur Trockne eingedampft und nun mit einer Mischung von gleichen Volumtheilen Alkohol und Aether ausgezogen. Der Akohol-Aether wurde durch Abdampfen entfernt und man erhielt nun einen Salzrückstand, der vor dem Löthrohr und mit Weingeist die schön carminrothe Färbung der Flamme zeigte, die characteristisch für das Chlorlithium und die meisten übrigen Lithionsalze ist. Der Salzrückstand enthielt neben Chlorlithium noch kleine Mengen von Chlormagnesium und Chlornatrium.

Die wässerige Lösung wurde defshalb mit Aetzbaryt zur Trockne abgedampft, der Ueberschufs des Baryts im Filtrat durch Schwefelsäure entfernt und dann durch Zusatz von phosphorsaurem Natron, wenig caustischem Natron und Ammoniak eine reichliche Menge dreibasisch-phosphorsauren Lithions erhalten.

Untersuchung des Sinters des Rakoczy's und Pandur's.

Der Sinter des Rakoczy's und Pandur's wurde in folgender Weise auf schwere Metalloxyde geprüft. Man löste gröfsere Quantitäten desselben in Salzsäure, reducirte das Eisenoxyd in der Lösung durch Einleiten von schwefliger Säure vollständig und liefs sodann längere Zeit einen Strom von Schwefelwasserstoff hindurchstreichen. Man erhielt einen tiefgelb gefärbten Niederschlag. Beim Behandeln desselben mit Schwefelammonium blieb eine höchst unbedeutende Menge eines schwarzen Schwefelmetalls ungelöst. Die geringe Quantität des Schwefelmetalls erlaubte nicht zu entscheiden, ob dasselbe Schwefelkupfer-Blei oder -Wismuth sei. Der in schwefelammoniumhaltendem Ammoniak lösliche Theil des Schwefelwasserstoffniederschlags fiel auf Zusatz von verdünnter Säure abermals rein gelb nieder. Eine Prüfung desselben auf Zinn und Antimon ergab kein *Antimon* und *Zinn*, Arsen

aber liefs sich darin nachweisen. Mit Soda und Cyankalium im trockenen Kohlensäuregasstrom erhitzt wurde ein schwacher Metallspiegel erhalten *).

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt aus der Schwefelammoniumgruppe Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde. Die Gegenwart dieser Metalloxyde wurde nach den bereits beschriebenen Methoden dargethan. Zink konnte nicht nachgewiesen werden.

Die im Wasser aufsteigenden Gase bestehen hauptsächlich aus Kohlensäure; sie enthalten aufserdem Stickstoff und kleine Mengen von Sauerstoff. Dieser ist nur in den aus dem Maxbrunnen aufsteigenden Gasen bestimmbar.

Quantitative Analyse.

Die quantitative Analyse des Wassers der drei Kissinger Mineralquellen Rakoczy, Pandur- und Maxbrunnen wurde in gewöhnlicher Weise ausgeführt.

Zur Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile wurden genau abgemessene Quantitäten unter Zusatz einer gewogenen Menge von reinem kohlensaurem Natron mit gehöriger Vorsicht zur Trockne eingedampft und der Rückstand bei ungefähr 200° im Luftbade getrocknet, bis sein Gewicht unverändert blieb.

Die Bestimmung des Chlors und Broms zusammen geschah als Chlor- und Bromsilber durch Ausfällen mit salpetersaurem Silberoxyd nach dem Ansäuern mit Salpetersäure.

Das Brom wurde nach der von Fr. Mohr neuerdings beschriebenen Methode in einer Quantität Mutterlauge bestimmt,

*) Die Quantität des Arsens in den untersuchten Ockern ist sehr gering und nicht bestimmbar.

deren Verhältnifs zum Wasser bekannt war. Die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure angesäuert und eine genau gemessene Lösung von salpetersaurem Silberoxyd von bekanntem Gehalt hinzugefügt. Man digerirte das Ganze 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln, decantirte die Flüssigkeit so oft, bis sie mit Silber nicht mehr getrübt wurde, und bestimmte das Gewicht des erhaltenen Brom- und Chlorsilbers. Aus dieser Zahl und dem bekannten Gewicht des angewendeten Silbers berechnete man den Bromgehalt. — Im Maxbrunnen ist derselbe so klein, dafs er nicht mittelst dieser Methode zu bestimmen ist. Ebenso ist der Jodgehalt aller drei in Rede stehenden Quellen so gering, dafs er in den Mutterlaugen derselben dem Gewicht nach nicht bestimmt werden konnte.

Die Schwefelsäure wurde als schwefelsaurer Baryt nach dem Ansäuern mit Salzsäure abgeschieden.

Die Phosphorsäure wurde aus der salpetersauren Lösung des beim Kochen der Wasser entstehenden Niederschlags durch eine mit Salpetersäure versetzte Lösung von molybdänsaurem Ammoniak gefällt. Der gelbe Niederschlag von phosphorsaurem Molybdänsäure-Ammoniak wurde in caustischem Ammoniak gelöst und daraus die Phosphorsäure durch mit Salmiak versetzte schwefelsaure Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ausgefällt. Die Salpetersäure wurde nach der Methode von Pelouze bestimmt, indem man eine gewogene Quantität von Mutterlauge zu einer überschüssigen Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure von bekanntem Eisengehalt brachte, einige Minuten zum Kochen erhitzte und dann die Menge des noch vorhandenen Eisenchlorürs volumetrisch mittelst sauren chromsauren Kalis bestimmte. Zu diesem Endzweck wurde die mit Mutterlauge gekochte Lösung des Eisenchlorürs bis zu einem gewissen Volum mit Wasser verdünnt und dann die Titrirung mit einer ziemlich verdünnten

Lösung von saurem chromsaurem Kali mehrmals in abgemessenen Volumina's der verdünnten Eisenlösung wiederholt. Diese Art der Salpetersäurebestimmung gab in mehreren Versuchen sehr gut übereinstimmende Resultate; sie zeichnet sich durch die Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung aus.

Die Totalmenge der im Wasser enthaltenen Kohlensäure wurde ermittelt, indem man ein bestimmtes Volum Wasser an der Quelle in eine Mischung von Ammoniak und Chlorbaryum einfliefsen liefs. Im erhaltenen Niederschlage wurde die Kohlensäure durch Austreiben mittelst Salpetersäure in einem passenden Apparate bestimmt. Nach Abzug der an Eisenoxydul, Kalk und Magnesia zu neutralen Salzen gebundenen Kohlensäure erhielt man die Quantität der sogenannten freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Zur Bestimmung der Kieselsäure wurde das Wasser mit Salzsäure schwach angesäuert, dann mit Chlorbaryum die Schwefelsäure ausgefällt, das stark saure Filtrat zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Salzsäure und Wasser wieder aufgenommen. Vor dem Abdampfen die Schwefelsäure auszufällen ist vortheilhaft, weil sich beim Auflösen der Salzmasse der ausgeschiedene Gyps nur schwierig löst und zu seiner vollständigen Entfernung ein langes Auswaschen der Kieselsäure nothwendig wird.

Zur Bestimmung des Eisenoxyduls liefs man an den Quellen bestimmte Volumina's von Wasser in eine Mischung von Ammoniak und Schwefelammonium fliefsen, filtrirte den Niederschlag ab, wusch die Flaschen mit Säure nach, löste in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, neutralisirte nahezu mit kohlensaurem Natron, setzte essigsaures Natron zu und schied das Eisenoxyd durch Kochen ab. Dasselbe wurde nach gehörigem Auswaschen wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt.

Zur Bestimmung der Totalmenge des Kalks und der Magnesia wurden gemessene Quantitäten Wasser mit Salzsäure und etwas Salpetersäure angesäuert, bis etwa zur Hälfte eingedampft, die freie Säure mit kohlensaurem Natron beinahe neutralisirt und das Eisenoxyd durch Kochen mit essigsaurem Natron abgeschieden. Im Filtrat wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak und die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Ebenso wurde die Quantität des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia in dem durch längeres Kochen des Wassers erhaltenen Niederschlage bestimmt. Beim Kochen wurde das verdunstete Wasser stets durch neues ersetzt.

Zur Bestimmung des Kalis und Natrons wurde das Wasser im Kolben bis zur Hälfte eingekocht, mit reinem krystallisirtem Aetzbaryt bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, damit eingedampft, mit Wasser aufgenommen und abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurde der Ueberschufs des Baryts und der Kalk durch kohlensaures und caustisches Ammoniak niedergeschlagen, sehr geringe Mengen von Kalk dann noch durch oxalsaures Ammoniak. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nun im Wasserbade zur Trockne gebracht, gelinde geglüht und der Salzrückstand gewogen. Chlorkalium wurde sodann vom Chlornatrium auf die bekannte Weise mittelst Platinchlorid getrennt und der Gehalt des Gemenges der Chloralkalien an Chlornatrium aus der Differenz gefunden.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde das Wasser unter Zusatz einer gemessenen Menge Salzsäure in einer tubulirten Retorte bis auf ein sehr kleines Volum eingekocht, dann eine gemessene Menge Natronlauge hinzugefügt und das aus Uebergehende in Wasser aufgefangen, welches mit einem bestimmten Volum Salzsäure angesäuert war. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis die Flüssigkeit in der Retorte gröfsten-

theils verdampft war. Der in der Vorlage enthaltene Salmiak wurde durch Abdampfen mit einem bestimmten Mafs Platinchlorid in Ammoniumplatinchlorid übergeführt und gewogen. Das Resultat dieses Versuchs wurde durch einen Gegenversuch corrigirt, der mit denselben Volumina's Salzsäure, Natronlauge und Platinchlorid angestellt wurde. Man brachte die geringe Menge von Ammoniumplatinchlorid, welche derselbe lieferte, von der zuerst erhaltenen in Abzug.

Die Bestimmung des Lithions geschah in folgender Weise. Eine bekannte Quantität Mutterlauge, die sehr weit eingedampft war, wurde mit dem doppelten Volumen 95procentigen Alkohols versetzt.

Man schied dadurch den gröfsten Theil des noch gelösten Kalkes als Gyps und ebenso den gröfsten Theil des Kochsalzes ab. Die Salze wurden mit Weingeist nachgewaschen und dieser aus dem Filtrat und Waschwasser durch Abdampfen verjagt. Die verhältnifsmäfsig nur geringen Mengen von noch gelöstem Kalk wurden durch neutrales oxalsaures Kali entfernt und das Filtrat mit reinem krystallisirtem Aetzbaryt bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und in einer Silberschale damit aufgekocht. Die Menge der ausgeschiedenen Magnesia war sehr grofs. Die von derselben abfiltrirte Flüssigkeit wurde abermals mit etwas Aetzbaryt versetzt, es entstand kein weitere Fällung mehr. Man dampfte nun die Flüssigkeit zur Trockne, nahm den Salzrückstand mit kochendem Wasser auf, filtrirte und wiederholte diese Operation nochmals. Sodann entfernte man den Baryt durch Schwefelsäure, verdampfte in der Platinschale zur Trockne und glühte gelinde zur Verjagung des Säureüberschusses und kleiner Mengen von Ammoniaksalzen.

Die Menge des erhaltenen Salzrückstandes war nicht bedeutend. Die Salze des Kalis und Natrons waren durch die Behandlung mit Alkohol gröfstentheils entfernt. Man

löste die Salzmasse in Wasser, filtrirte, setzte eine Lösung von reinem phosphorsaurem Natron hinzu und dampfte im Wasserbade zur Trockne ab. Während des Abdampfens erhielt man die Flüssigkeit durch vorsichtiges Zusetzen von reiner, stark verdünnter Natronlauge bei schwach alkalischer Reaction. Die trockene Salzmasse wurde mit so viel heifsem Wasser übergossen, als zur Lösung erforderlich war; man fügte abermals einige Tropfen Natronlauge hinzu, dann ein dem Wasser gleiches Volum caustisches Ammoniak und liefs in gelinder Wärme 12 Stunden im bedeckten Becherglase stehen. Nach dieser Zeit wurde abfiltrirt und das phosphorsaure Lithion mit Wasser und Ammoniak, wie die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ausgewaschen. Die durchgelaufene Flüssigkeit und das erste Waschwasser wurden abermals abgedampft; man erhielt noch eine kleine Quantität des erwähnten Lithionsalzes. Dieses wurde, nachdem man sein Gewicht genommen hatte, auf einen Gehalt an Magnesia und Natron untersucht und von beiden Basen rein gefunden.

Die Gasanalyse ist ausgeführt nach der Methode des Herrn R. Bunsen.

Die qualitative Analyse der Wasser des Rakoczy's, Pandur's und Maxbrunnens, sowie der Mutterlaugen aller drei und der sinterartigen Absätze der beiden ersten Quellen ergab als Bestandtheile derselben:

Basen:	Säuren, oder sie vertretende Elemente:
Kali	Chlor
Natron	Jod
Lithion	Brom
Ammoniak	Fluor
Magnesia	Schwefelsäure
Strontian	Phosphorsäure

Basen :	Säuren, oder sie vertretende Elemente :
Kalk	Salpetersäure
Eisenoxydul	Borsäure
Manganoxydul	Kohlensäure
Thonerde	Kieselsäure
	Arsensäure

organische Materie.

Nach den quantitativen Verhältnissen der Basen und Säuren geordnet finden sich darin :

a) in Wasser lösliche Verbindungen :

Chlorkalium
Chlornatrium
Bromnatrium
Jodnatrium
Salpetersaures Natron
Borsaures Natron
Chlorlithium
Ammoniak
Chlormagnesium
Schwefelsaure Magnesia
Schwefelsaurer Strontian
Schwefelsaurer Kalk
Fluorcalcium
Kieselsäure;

b) in freier Kohlensäure lösliche Verbindungen :

Kohlensaure Magnesia
Kohlensaurer Kalk
Phosphorsaurer Kalk
Kohlensaures Eisenoxydul
Kohlensaures Manganoxydul
Phosphorsaure Thonerde.

Die so eben angeführten Bestandtheile sind sämmtlich im Rakoczy und Pandur enthalten; im Maxbrunnen sind sie alle mit Ausnahme von Strontian, Fluor und Arsen enthalten.

Analytische Belege.

Die Menge der einzelnen Bestandtheile ist jedesmal aus dem Mittel zweier Versuche berechnet.

I. *Rakoczy.*

1. *Chlor.*

100 CC. Wasser gaben Chlorsilber	1,5892
	1,5845
1000 Gramm Wasser enthalten Chlor	3,8994.

2. *Brom.*

5399 CC. Wasser gaben Chlorsilber und Bromsilber	0,4498
4949 „ „ „ „ „ „	0,4486
Die Silberlösung giebt Chlorsiber	0,4305
1000 Gramm Wasser enthalten Brom	0,0065.

3. *Schwefelsäure.*

150 CC. Wasser gaben schwefelsauren Baryt	0,2734
	0,2710
1000 Gramm Wasser enthalten Schwefelsäure	0,6187.

4. *Salpetersäure.*

2079 CC. Wasser gaben Salpetersäure	0,01226
	0,01232
1000 Gramm Wasser enthalten Salpetersäure . . .	0,0059.

5. *Kohlensäure.*

343 CC. Wasser gaben Kohlensäure	1,055
	1,044
	1,057
1000 Grm. Wasser enthalten freie und gebundene Kohlensäure	3,04573
1000 Grm. Wasser enthalten an Basen zu neutralen Salzen gebundene Kohlensäure	0,56721
freie Kohlensäure	2,47852

2,47852 Grm. Kohlensäure = 1305,54 CC. bei 10°,7 und 760^{mm} Barom. (Ausdehnungscoëfficient = 0,3719 Regn.)

6. *Kieselsäure.*

1500 CC. Wasser gaben Kieselsäure	0,0196
	0,0195
1000 Grm. Wasser enthalten Kieselsäure	0,0129.

7. *Phosphorsäure.*

20650 CC. Wasser gaben pyrophosphorsaure Magnesia	0,0856
1000 Grm. Wasser enthalten Phosphorsäure	0,00258.

8. *Eisenoxydul.*

1300 CC. Wasser gaben Eisenoxyd	0,0282
	0,0280
1000 Grm. Wasser enthalten Eisenoxydul	0,0196.

9. *Kalk.*

a. Gesammtmenge.

150 CC. Wasser gaben kohlensauren Kalk	0,2062
	0,2025
1000 Grm. Wasser enthalten Kalk	0,7575.

b. Fällbar durch Kochen des Wassers.

500 CC. Wasser gaben kohlensauren Kalk	0,5310
	0,5365
1000 Grm. Wasser enthalten Kalk	0,5936.

10. *Magnesia.*

a. Gesammtmenge.

150 CC. Wasser gaben pyrophosphorsaure Magnesia	0,1410
	0,1384
1000 Grm. Wasser enthalten Magnesia	0,3363.

b. Fällbar durch Kochen des Wassers.

500 CC. Wasser gaben pyrophosphorsaure Magnesia	0,0124
	0,0104
1000 Grm. Wasser enthalten Magnesia	0,0082.

11. *Ammoniak.*

2000 CC. Wasser gaben Platin	0,0107
1000 Grm. Wasser enthalten Ammoniak	0,00091.

12. *Lithion.*

59929 CC. Wasser gaben phosphors. Lithion ($3 LiO, PO_5$)	1,0966
1000 Grm. Wasser enthalten Lithion	0,0069.

13. *Kali und Natron.*

200 CC. Wasser gaben Chlorkalium und Chlornatrium	1,2308
	1,2345
200 CC. Wasser gaben Chlorkalium	0,0578
1000 Grm. Wasser enthalten Kali	0,1813
" Natron	3,1005.

II. *Pandur.*

1. *Chlor.*

100 CC. Wasser gaben Chlorsilber	1,4766
	1,4730
1000 Grm. Wasser enthalten Chlor	3,6245.

2. *Brom.*

5333 CC. Wasser gaben Chlorsilber und Bromsilber	0,4476
5921 CC. "	0,4484
Die Silberlösung giebt Chlorsilber	0,4305
1000 Grm. Wasser enthalten Brom	0,0055.

3. *Schwefelsäure.*

150 CC. Wasser gaben schwefelsauren Baryt	0,2520
	0,2516
1000 Grm. Wasser enthalten Schwefelsäure . . .	0,5726.

4. *Salpetersäure.*

1880 CC. Wasser gaben Salpetersäure	0,004288
	0,004210
1000 Grm. Wasser enthalten Salpetersäure	0,00224.

5. *Kohlensäure.*

343 CC. Wasser gaben Kohlensäure	1,145
	1,160
	1,144
1000 Grm. Wasser enthalten freie und gebundene Kohlensäure	3,33850
1000 Grm. Wasser enthalten an Basen zu neutralen Salzen gebundene Kohlensäure	0,48030
freie Kohlensäure	2,85820

2,85820 Grm. Kohlensäure = 1505,5 CC. bei 10°,7 und 760mm B.

6. *Kieselsäure.*

1500 CC. Wasser gaben Kieselsäure	0,0060
	0,0064
1000 Grm. Wasser enthalten Kieselsäure	0,0041.

7. *Phosphorsäure.*

19570 CC. Wasser gaben pyrophosphorsaure Magnesia	0,0744
1000 Grm. Wasser enthalten Phosphorsäure	0,0024.

8. *Eisenoxydul.*

1110 CC. Wasser gaben Eisenoxyd	0,0216
1100 „ „ „ „	0,0210
1000 Grm. Wasser enthalten Eisenoxydul	0,0172.

9. *Kalk.*

a. Gesammtmenge.

150 CC. Wasser gaben kohlensauren Kalk	0,1898
	0,1825
1000 Grm. Wasser enthalten Kalk	0,6949.

b. Fällbar durch Kochen des Wassers.

500 CC. Wasser gaben kohlensauren Kalk	0,5040
	0,5093
1000 Grm. Wasser enthalten Kalk	0,5637.

10. *Magnesia.*

a. Gesammtmenge.

150 CC. Wasser gaben pyrophosphorsaure Magnesia . . .	0,1302
	0,1304
1000 Grm. Wasser enthalten Magnesia	0,3138.

b. Fällbar durch Kochen des Wassers.

500 CC. Wasser gaben pyrophosphorsaure Magnesia	0,0212
	0,0209
1000 Grm. Wasser enthalten Magnesia	0,0152.

11. *Ammoniak.*

2000 CC. Wasser gaben Platin	0,0358
1000 Grm. Wasser enthalten Ammoniak	0,00384.

12. *Lithion.*

57422 CC. Wasser gaben phosphorsaures Lithion ($3\,LiO, PO_5$)	0,8360
1000 Grm. Wasser enthalten Lithion	0,0058

13. *Kali und Natron.*

150 CC. Wasser gaben Chlorkalium und Chlornatrium	0,8712
	0,8708
150 CC. Wasser gaben Chlorkalium	0,0372
1000 Grm. Wasser enthalten Kali	0,1525
Natron	2,9377.

III. *Maxbrunnen.*

1. *Chlor.*

500 CC. Wasser gaben Chlorsilber	3,0382
	3,0475
1000 Grm. Wasser enthalten Chlor	1,5004.

2. *Schwefelsäure.*

300 CC. Wasser gaben schwefelsauren Baryt . . .	0,2174
	0,2162
1000 Grm. Wasser enthalten Schwefelsäure	0,2472.

3. *Salpetersäure.*

4982 CC. Wasser gaben Salpetersäure	0,266947
5474 „ „ „ „	0,290366
1000 Grm. Wasser enthalten Salpetersäure	0,0540.

4. *Kohlensäure.*

343 CC. Wasser gaben Kohlensäure	0,958
	0,963
	0,969
1000 Grm. Wasser enthalten freie und gebundene Kohlensäure	2,79903
1000 Grm. Wasser enthalten an Basen zu neutralen Salzen gebundene Kohlensäure	0,30255
freie Kohlensäure	2,49648

2,49648 Grm. Kohlensäure = 1307,9 CC. bei 9°,2 und 760mm B.

5. *Kieselsäure.*

1000 CC. Wasser gaben Kieselsäure	0,0092
1000 Grm. Wasser enthalten Kieselsäure	0,0091.

6. *Phosphorsäure.*

20737 CC. Wasser gaben pyrophosphorsaure Magnesia	0,0624
1000 Grm. Wasser enthalten Phosphorsäure	0,0019.

7. *Kalk.*

a. Gesammtmenge.

500 CC. Wasser gaben kohlensauren Kalk	0,3568
	0,3535
1000 Grm. Wasser enthalten Kalk	0,3964.

b. Fällbar durch Kochen des Wassers.

500 CC. Wasser gaben kohlensauren Kalk	0,3078
	0,2968
1000 Grm. Wasser enthalten Kalk	0,3373.

8. *Magnesia.*

a. Gesammtmenge.

500 CC. Wasser gaben pyrophosphorsaure Magnesia	0,2054
	0,2046
1000 Grm. Wasser enthalten Magnesia	0,1486.

b. Durch Kochen des Wassers.

500 CC. Wasser gaben pyrophosphorsaure Magnesia	0,0262
	0,0212
1000 Grm. Wasser enthalten Magnesia	0,0172.

9. *Ammoniak.*

1845 CC. Wasser gaben Platin	0,0094
1000 Grm. Wasser enthalten Ammoniak	0,00085.

10. *Lithion.*

61122 CC. Wasser gaben phosphorsaures Lithion ($3\,LiO, PO_5$)	0,0330
1000 Grm. Wasser enthalten Lithion	0,0002.

11. *Kali und Natron.*

500 CC. Wasser gaben Chlorkalium und Chlornatrium	1,2470
	1,2506
500 CC. Wasser gaben Chlorkalium	0,0745
1000 Grm. Wasser enthalten Kali	0,0938
Natron	1,2441.

Zusammensetzung der Kissinger Mineralwasser.

A. In 100 Liter (= 93½ bayr. Mafs) sind der Analyse nach in Grammen (560 Grm. = 1 Pfund bayr.) enthalten :

	Rakoczy	Pandur	Maxbrunnen
Chlor	389,94	362,45	150,04
Brom	0,65	0,55	Spuren
Jod	Spuren	Spuren	»
Fluor	»	»	Nicht nachweisbar
Kohlensäure, freie	247,85	285,82	249,65
" gebundene	56,72	48,03	30,25
Schwefelsäure	61,87	57,26	24,72
Phosphorsäure	0,26	0,24	0,19
Borsäure	Spuren	Spuren	Spuren
Salpetersäure	0,59	0,23	5,40
Kieselsäure	1,29	0,41	0,91
Kalium	15,05	12,67	7,79
Natrium	230,11	218,20	90,19
Natron	0,34	0,13	3,12
Lithium	0,31	0,26	0,09
Ammoniak	0,09	0,88	0,08
Magnesium	7,86	5,48	1,73
Magnesia	19,87	20,19	8,46
Kalk	75,75	69,49	39,64
Strontian	Spuren	Spuren	Nicht nachweisbar
Thonerde	Spuren	Spuren	Spuren
Eisenoxydul	1,96	1,72	Spuren
Manganoxydul	Spuren	Spuren	Nicht nachweisbar
Arsen	»	»	»

B. In 100 Liter sind an Salzen in Grammen enthalten (in der Ordnung, wie sie beim Abdampfen erhalten werden) :

a. In wägbarer Menge :

	Rakoczy	Pandur	Maxbrunnen
Kohlensaures Eisenoxydul	3,158	2,771	Spuren
Kohlensaure Magnesia	1,704	4,479	7,302
Kohlensaurer Kalk	106,096	101,484	60,232
Phosphorsaurer Kalk	0,561	0,522	0,413
Kieselsäure	1,290	0,410	0,910
Schwefelsaurer Kalk	38,937	30,044	13,811
Chlornatrium	582,205	552,071	228,193

	Rakoczy	Pandur	Maxbrunnen
Uebertrag	733,951	691,791	310,861
Schwefelsaure Magnesia	58,839	59,777	25,060
Chlorkalium	28,690	24,140	14,850
Chlormagnesium	30,379	21,163	6,662
Bromnatrium	0,838	0,709	—
Salpetersaures Natron	0,931	0,353	8,520
Chlorlithium	2,002	1,680	0,058
Ammoniak	0,091	0,384	0,085
b. In unwägbarer Menge:			
Jodnatrium	Spuren	Spuren	Spuren
Borsaures Natron	„	„	„
Schwefelsaurer Strontian	„	„	Nicht nachw.
Fluorcalcium	„	„	„
Phosphorsaure Thonerde	„	„	Spuren
Kohlensaures Manganoxydul	„	„	Nicht nachw.
Arsen	„	„	„
Organische Materie	„	„	Spuren
Summe d. nichtflüchtigen Bestandth.	855,630	799,603	366,011 *)
Directe Bestimmung	838,788	796,990	366,214

C. In einem Pfunde = 7680 Gran sind enthalten:

a. In wägbarer Menge:

	Rakoczy	Pandur	Maxbrunnen
Kohlensaures Eisenoxydul	0,2425	0,2028	Spuren
Kohlensaure Magnesia	0,1309	0,3439	0,5608
Kohlensaurer Kalk	8,1482	7,7939	4,6258
Phosphorsaurer Kalk	0,0431	0,0401	0,0317
Kieselsäure	0,0991	0,0315	0,0698
Schwefelsaurer Kalk	2,9904	2,3074	1,0607
Chlornatrium	44,7133	43,3990	17,5252
Schwefelsaure Magnesia	4,5088	4,5908	1,8246
Chlorkalium	2,2034	1,8539	1,1405
Chlormagnesium	2,3331	1,6253	0,5116
Bromnatrium	0,0644	0,0544	Spuren
Salpetersaures Natron	0,0715	0,0271	0,6543
Chlorlithium	0,1537	0,1290	0,0044
Ammoniak	0,0070	0,0295	0,0653
b. In unwägbarer Menge:			
Jodnatrium	Spuren	Spuren	Spuren
Borsaures Natron	„	„	„

*) In der Summe ist das Ammoniak nicht mitgezählt.

	Rakoczy	Pandur	Maxbrunnen
Schwefelsaurer Strontian . . .	Spuren	Spuren	Nicht nachw.
Fluorcalcium	"	"	"
Phosphorsaure Thonerde . . .	"	"	Spuren.
Kohlensaures Manganoxydul . . .	"	"	Nicht nachw.
Arsen	"	"	"
Organische Materie	"	"	Spuren
Summe der fixen Bestandtheile	65,7024	61,3991	28,0094 *)
Directe Bestimmung	64,4189	61,2088	28,1252.

Gesammtvolum der freien und halbgebundenen Kohlensäure bei der Quellentemperatur und 760^{mm} B.

	Rakoczy	Pandur	Maxbrunnen
In 100 Liter Wasser	130554 CC.	150550 CC.	130790 CC.
In 1 Pfund = 32 Cubikzoll Wasser	41,77 CZ.	48,17 CZ.	41,85 CZ.

Die im Wasser aufsteigenden Gase enthalten in 100 Volumina's :

	Rakoczy	Pandur	Maxbrunnen
Kohlensäure	96,1	98,1	85,6
Sauerstoff	—	—	1,0
Stickstoff	3,9	1,9	13,4
	100,0	100,0	100,0.
Specifisches Gewicht	1,00734	1,00660	1,00341.
Temperatur der Quellen :			
a) In Centesimalgraden . . .	10°,7	10°,7	9°,2
b) In Reaumur'schen Graden	8°,56	8°,56	7°,36.

Untersuchung einiger Pflanzenproducte aus Indien;

von *J. Stenhouse.*

(Gelesen vor der Royal Society zu London am 6. December 1855.)

Der Gefälligkeit meines geehrten Freundes Dr. Royle verdanke ich es, dafs ich aus der reichhaltigen Sammlung des Ostindia-Hauses diejenigen Pflanzenproducte auswählen konnte, deren Untersuchung von besonderem Interesse zu

*) In der Summe ist das Ammoniak nicht mitgezählt.

sein schien. Während der letzten zwölf Monate beschäftigte ich mich hauptsächlich mit drei dieser Producte, und die Resultate dieser Untersuchungen theile ich hier mit, und werde später die Ergebnisse meiner weiteren Studien in dieser Richtung nachfolgen lassen.

I. *Datisca cannabina.*

Die erste der drei von mir untersuchten Substanzen bestand aus einer Quantität der Wurzeln von *Datisca cannabina* aus Lahore, wo diese Pflanze angewendet wird um Seide dauerhaft gelb zu färben. Die in etwa 6 bis 8 Zoll lange Stücke zerschnittenen Wurzeln waren ¼ bis ¾ Zoll dick. Sie waren tief gelb gefärbt.

Die Blätter und dünneren Zweige der *Datisca cannabina* aus der Levante sind lange im südlichen Frankreich zu gleichem Zwecke angewendet worden. Ein Decoct dieser Blätter wurde 1816 durch Braconnot untersucht, welcher darin einen krystallisirbaren Bestandtheil entdeckte, welchen er *Datiscin* nannte *). Braconnot konnte damals diesen Körper nicht der Elementaranalyse unterwerfen, aber seine Angaben über das Aussehen und die Eigenschaften desselben sind sehr genau. Die von Braconnot erhaltenen Resultate wurden indefs so sehr vergessen, dafs während vieler Jahre in den meisten der umfassenderen Lehrbüchern der Chemie Datiscin als gleichbedeutend mit Inulin sich angegeben findet. So wird in Brande's Chemie, Bd. II, S. 1168 angegeben, „Inulin sei häufig auch anders benannt worden, wie z. B. Dahlin, Datiscin u. a.“ In Löwig's Chemie der organischen Verbindungen, Bd. I, S. 359 findet man dieselbe irrige Angabe wiederholt, wo sich unter den Synonymen für Inulin auch Dahlin und Datiscin angegeben finden.

---

*) Ann. chim. phys. [2] III, 277.

Die zerkleinerten Wurzeln wurden in einem Mohr'schen Extractionsapparat während längerer Zeit mit Holzgeist ausgezogen. Der so erhaltene Auszug war dunkelbraun gefärbt; er wurde durch Abdestilliren eines Theils des Holzgeists concentrirt. Die in der Retorte zurückgebliebene braune syrupartige Flüssigkeit wurde in offenen Gefäfsen stehen gelassen und schied nach einiger Zeit eine harzartige Substanz aus, in welcher nur Spuren von Krystallen wahrzunehmen waren. Als indefs diese syrupartige Flüssigkeit mit ihrem halben Volum an heifsem Wasser behandelt wurde, schied sich der gröfsere Theil der harzartigen Substanz rasch ab, und die von der letzteren abgegossene Flüssigkeit gab bei langsamem Verdunsten eine beträchtliche Menge eines unvollkommen krystallisirten, wie Traubenzucker aussehenden Körpers.

Dieser Körper ist unreines Datiscin, welches noch eine grofse Menge harzartiger Substanz zurückhält; auf dem Gehalt an letzterer beruht die dunkelbraune Färbung. Das Datiscin läfst sich in verschiedener Weise reinigen, wobei man namentlich benutzen kann, dafs die harzartige Substanz in Alkohol und in Aether leichter löslich ist, als das Datiscin. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem dieser beiden Lösungsmittel kann man das Datiscin fast vollkommen farblos erhalten, indem die Verunreinigungen in den Mutterlaugen bleiben. Folgendes ist das Verfahren, welches ich im Ganzen als das zweckentsprechendste gefunden habe. Das rohe, noch feuchte Datiscin wird zwischen Fliefspapier stark ausgeprefst, dann in Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Wasser versetzt, wodurch harzartige Substanz niedergeschlagen wird. Die verdünnte alkoholische Lösung scheidet nach einiger Zeit das Datiscin in reinerem Zustande ab. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens läfst sich das Datiscin vollkommen rein erhalten. Um jede Spur Gerbsäure, welche

zugegen sein möchte, zu entfernen, versetzte ich zu wiederholten Malen die alkoholische Lösung des Datiscins mit einer concentrirten Leimlösung, und schied nach dem Filtriren das Datiscin in der bereits angegebenen Weise aus. Ich konnte indessen nicht wahrnehmen, dafs die Krystalle des Datiscins, wenn Leimlösung zur Reinigung desselben angewendet worden war, sich irgend von denjenigen unterschieden hätten, welche ohne Anwendung dieses Reinigungsmittels erhalten worden waren.

Eigenschaften des Datiscins. — Das ganz reine Datiscin ist vollkommen farblos, aber wenn es nicht mit der gröfsten Sorgfalt gereinigt wurde, ist es gewöhnlich mehr oder weniger gelblich gefärbt. Es ist leicht löslich in Alkohol, selbst in kaltem; in siedendem Alkohol löst es sich fast nach jedem Verhältnifs. Bei dem freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich kleine seideartige, zu Gruppen verwachsene Nadeln aus. In kaltem Wasser löst es sich nur wenig, in siedendem etwas reichlicher, und bei dem Erkalten der letzteren Lösung scheidet es sich in glänzenden Blättchen ab. In Aether löst sich das Datiscin nur spärlich, aber eine solche Lösung giebt bei sehr langsamem Verdunsten des Aethers gröfsere Krystalle von Datiscin, als aus irgend einer anderen Lösung erhalten werden konnten. Bei Zusatz von Wasser zu einer alkoholischen Lösung von Datiscin bildet sich, aufser wenn die Lösung sehr concentrirt war, nicht sofort ein Niederschlag, aber bei längerem Stehen der Flüssigkeit scheidet sich das Datiscin sehr rein in Form blafsgelber Krystalle aus. Das so dargestellte Datiscin ergab noch einen sehr unerheblichen Gehalt an unverbrennlichen Bestandtheilen. — Auf etwa 180° C. erhitzt schmilzt das Datiscin, und bei weiterer Steigerung der Temperatur verbrennt es unter Ausstofsung des Geruchs nach gebranntem Zucker und Hinterlassung eines voluminösen kohligen Rück-

stands. Wird Datiscin in einem abgeschlossenen Raume unter Ueberleiten eines langsamen Stroms trockener Luft erhitzt, so sublimirt eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz. — Datiscin und seine Lösungen schmecken stark bitter; obgleich es sich gegen Reagenspapiere indifferent verhält, glaube ich es doch als einen Körper von schwach sauren Eigenschaften betrachten zu können. — Es löst sich in den wässerigen Lösungen der fixen Alkalien und des Ammoniaks, auch in Kalk- und Barytwasser. Diese Lösungen besitzen eine tief gelbe Farbe, welche bei Zusatz einer Säure (selbst von Essigsäure) unter Ausscheidung des Datiscins verschwindet. Wenn die alkalischen Lösungen nicht allzu concentrirt sind und noch heifs mit einer Säure neutralisirt werden, so scheidet sich das Datiscin bei dem Erkalten in kleinen Krystallen ab. Die wässerige Lösung des Datiscins wird durch neutrales und durch basisches essigsaures Bleioxyd und durch Zinnchlorid gefällt; die Niederschläge sind hellgelb gefärbt. Kupfersalze bringen grünliche, Eisenoxydsalze dunkel-bräunlichgrüne Niederschläge hervor; das zu diesen Reactionen verwendete Datiscin war mittelst Leimlösung gereinigt worden. Die durch die Bleioxydsalze hervorgebrachten Niederschläge sind so gallertartig, dafs sie nicht ausgewaschen werden konnten, und ich konnte sie defshalb nicht zur Feststellung des Aequivalentgewichts des Datiscins benutzen.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Datiscin. — Wird eine wässerige Lösung von Datiscin mit einer kleinen Menge Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit gekocht, so trübt sich dieselbe nach wenigen Minuten und eine krystallinische Substanz scheidet sich aus. Diese wurde abfiltrirt, und das klare Filtrat zeigte nach dem Zusatz von Kali bis zu stark alkalischer Reaction das Vermögen, bei 100° Kupferoxyd zu Oxydul zu reduciren. Wird aus einem anderen Theile des Filtrats die Schwefelsäure mittelst kohlensauren

Bleioxyds oder kohlensauren Baryts entfernt, so wird die Flüssigkeit süfsschmeckend und giebt bei dem Verdunsten einen Syrup, welcher nach längerem Stehen zu einer halbkrystallinischen, dem Honig sehr ähnlichen Masse wird. Es geht hieraus hervor, dafs das Datiscin, analog wie das Salicin und ähnliche Substanzen, zu den s. g. Glucosiden gehört, und eine gepaarte Verbindung von Zucker und einem anderen Körper ist, welchen ich als *Datiscetin* bezeichnen will.

Datiscetin. — Das Datiscetin gleicht hinsichtlich des äufseren Ansehens dem Datiscin, aber bei genauerer Untersuchung ergiebt es doch hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten. Datiscetin, dargestellt durch Kochen einer Lösung von reinem Datiscin mit verdünnter Schwefelsäure, schlägt sich in Form von Nadeln nieder, welche fast farblos sind. Es löst sich leicht in Alkohol und scheidet sich aus der heifsen alkoholischen Lösung bei dem Abkühlen derselben zum gröfseren Theil krystallinisch aus. Es ist fast unlöslich in Wasser, und wird dem entsprechend aus seiner alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser gröfstentheils niedergeschlagen. Es löst sich fast nach jedem Verhältnifs in Aether, und scheidet sich bei dem Verdunsten dieses Lösungsmittels in Nadeln aus. Dieses Verhalten des Datiscetins ermöglicht es, dasselbe in reinem Zustande gewinnen zu lassen, selbst wenn das zu seiner Bereitung verwendete Datiscin sehr unrein war. Die Flüssigkeiten, aus welchen sich Datiscin krystallinisch ausgeschieden hatte, können noch in folgender Weise zur Darstellung von Datiscetin verwendet werden. Diese Flüssigkeiten werden zuerst mit basisch-essigsaurem Bleioxyd behandelt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, dann in Wasser zertheilt und mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt. Die Flüssigkeit wird nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis concentrirt und mit verdünnter Schwefelsäure

gekocht. Das auf diese Art dargestellte Datiscetin kann leicht von harzartiger Substanz gereinigt werden, da die letztere durch die Schwefelsäure schon vor der Bildung des Datiscetins abgeschieden wird und sich an den Boden des Kolbens anlegt. Durch Auflösen des Datiscetins in Alkohol und Fällen mit Wasser wird es nahezu rein erhalten.

Eigenschaften des Datiscetins. — Das Datiscetin ist geschmacklos. Bei dem Erhitzen schmilzt es wie das Datiscin, aber erst bei höherer Temperatur; bei dem Erkalten erstarrt es krystallinisch. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen kann das Datiscetin theilweise zu Krystallen sublimirt werden, wobei es indefs doch einige Veränderung zu erleiden scheint, denn das Sublimat hat nach dem Umkrystallisiren aus Aether einen süfsen Geschmack. Bei dem Verbrennen entwickelt das Datiscetin nicht den Geruch nach gebranntem Zucker. Es löst sich, wie das Datiscin, in alkalischen Flüssigkeiten, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Bei Mischung der alkoholischen Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und Datiscetin bildet sich ein schön gefärbter, tief gelber Niederschlag, welcher sich mit Alkohol und mit Wasser gut auswaschen läfst, und der Analyse unterworfen werden konnte.

I. 0,4555 Grm. gaben 0,2060 PbO.
0,2655 „ „ 0,3515 CO_2 und 0,0405 HO.
II. 0,4310 „ „ 0,1945 PbO.
III. (Von einer anderen Darstellung) :
0,4170 Grm. gaben 0,1907 PbO.
0,3170 „ „ 0,4195 CO_2 und 0,0460 HO.

Diese Resultate führen zu der Formel $C_{30}H_8O_{10}$ + 2 PbO :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{30}	180,0	36,63	36,11	—	36,09
H_8	8,0	1,63	1,69	—	1,61
O_{10}	80,0	16,28	—	—	—
2 PbO	223,4	45,46	45,22	45,13	45,73
	491,4	100,00.			

Bei der Analyse des freien *Datiscetins* erhielt ich folgende Zahlen (die Substanz war stets bei 100° in einem Strom trockener Luft getrocknet, und wurde in einem Gasofen verbrannt) :

Datiscetin, aus Alkohol umkrystallisirt :

I. 0,3970 Grm. gaben 0,9155 CO_2 und 0,1280 HO.

II. 0,4455 „ „ 1,0275 „ „ 0,1485 „

Datiscetin, aus der alkoholischen Lösung mittelst Wasser gefällt :

III. 0,2045 Grm. gaben 0,4715 CO_2 und 0,0665 HO.

IV. 0,3680 „ „ 0,8505 „ „ 0,1245 „

Die aus diesen Zahlen sich berechnende procentische Zusammensetzung entspricht sehr nahe derjenigen, welche von der aus der Analyse des Bleisalzes abgeleiteten Formel gefordert wird.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{30}	180	62,94	62,89	62,90	62,88	63,03
H_{10}	10	3,49	3,58	3,70	3,61	3,76
O_{12}	96	33,57	—	—	—	—
	286	100,00.				

Bei der Analyse des *Datiscins* erhielt ich folgende Resultate :

Datiscin, aus Alkohol krystallisirt :

I. 0,3890 Grm. gaben 0,7815 CO_2 und 0,1780 HO.

II. 0,3395 „ „ 0,6770 „ „ 0,1585 „

Datiscin, aus Alkohol krystallisirt, von einer anderen Bereitung :

III. 0,2785 Grm. gaben 0,5595 CO_2 und 0,1315 HO.

IV. 0,2905 „ „ 0,5830 „ „ 0,1365 „

Datiscin, mit Anwendung von Leimlösung dargestellt, aus Alkohol krystallisirt :

V. 0,4145 Grm. gaben 0,8355 CO_2 und 0,1925 HO.

Datiscin, aus der alkoholischen Lösung mittelst Wasser ausgefällt:

VI. 0,1580 Grm. gaben 0,3185 CO_2 und 0,0770 HO.

VII. 0,1980 „ „ 0,3955 „ „ 0,0925 „

Datiscin, aus der Lösung in Aetzkali durch Essigsäure gefällt:

VIII. 0,2985 Grm. gaben 0,5940 CO_2 und 0,1375 HO.

Die bei den Analysen I und II angewendete Substanz enthielt 0,3 bis 0,4 pC. Asche, die bei III und IV angewendete 0,2 bis 0,25 pC., und die bei V angewendete 0,125 pC. Auf den Aschengehalt ist in der unten folgenden Berechnung der procentischen Zusammensetzung keine Rücksicht genommen. Das für die Analysen VI, VII und VIII verwendete Datiscin enthielt keine bestimmbare Menge Asche.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	54,79	54,38	54,79	54,73	54,97	54,11	54,48	54,27
H	5,08	5,19	5,25	5,29	5,16	5,41	5,19	5,12.

Es ist schwierig, eine Formel aufzustellen, welcher die hier gefundenen Zahlen genügend entsprechen. Bei Berücksichtigung der Spaltung des Datiscins in Zucker und Datiscetin hat für das erstere die Formel $C_{42}H_{22}O_{24}$ eine gewisse Wahrscheinlichkeit.

$$\underset{\text{Datiscetin}}{C_{30}H_{10}O_{12}} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}} = \underset{\text{Datiscin}}{C_{42}H_{22}O_{24}};$$

nach dieser Formel berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

C_{42}	252	54,08
H_{22}	22	4,72
O_{24}	192	41,20.

Wenn diese Formel $C_{42}H_{22}O_{24}$ die richtige ist, so geht die Spaltung des Datiscins ähnlich vor sich wie die des Salicins, welches bei dem Erhitzen mit einer verdünnten Säure zerfällt entsprechend der Gleichung:

$$C_{26}H_{18}O_{14} = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{14}H_6O_2,$$
Salicin Zucker Saliretin

während die Spaltung bei Einwirkung von Emulsin folgende ist:

$$C_{26}H_{18}O_{14} = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{14}H_8O_4 - 2\,HO$$
Salicin Zucker Saligenin.

Die oben gegebene Formel für das Datiscin findet ihre Bestätigung in den Bestimmungen, wie viel Zucker aus einer bekannten Menge Datiscin bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Der Zucker wurde nach Fehling's Methode mittelst einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bestimmt. Vier auf diese Art angestellten Versuche gaben für die aus 100 Theilen Datiscin sich bildende Menge Zucker 41,6, 39,5, 39,3 und 37,8 Th., während sich nach der Formel $C_{42}H_{22}O_{24}$ 38,6 Gewichtstheile bilden sollten.

Ich versuchte auch, diese Formel durch die Bestimmung der Quantität Datiscetin zu controlliren, welche sich bei der Behandlung einer gewogenen Menge Datiscin mit verdünnter Schwefelsäure bildet. Die bei verschiedenen Versuchen gefundenen Resultate stimmten indefs nicht unter einander überein, und ergaben sämmtlich viel niedrigere Zahlen, als man nach der obigen Formel erwarten sollte. Diefs kann indefs nicht wundern, da das Datiscetin, wenn auch schwerlöslich in Wasser, doch nicht unlöslich in demselben ist.

Verdünnte Salzsäure wirkt, wie verdünnte Schwefelsäure, auf das Datiscin unter Bildung von Zucker und Datiscetin ein. Selbst schon bei mehrstündigem Kochen einer wässerigen Lösung von Datiscin bilden sich Spuren von Zucker, zum Beweis, dafs die Spaltung einer kleinen Menge Datiscin bereits unter diesen Umständen vor sich geht. Durch frühere Versuche und durch die Analyse VIII (S. 174) war festgestellt, dafs das Datiscin in kalter Kalilauge ohne Zersetzung löslich ist. Wird es indessen mit concentrirter Kalilauge während einiger Zeit gekocht, so tritt Zersetzung ein und

der auf Zusatz einer Säure sich bildende Niederschlag hat nun alle Eigenschaften des Datiscetins. In dieser Beziehung verhält sich also das Datiscin wie die Gerbsäure und andere Glucoside, welche in ähnlicher Weise bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien gespalten werden; Galläpfel-Gerbsäure wird z. B. durch Säuren und Alkalien zu Gallussäure und Zucker gespalten. Wird eine Lösung von Datiscin in Berührung mit Hefe längere Zeit an einem warmem Platze stehen gelassen, so zeigt sich keine Gährung, und auch bei Einwirkung von Emulsin liefs sich keine Abscheidung von Datiscetin wahrnehmen.

Einwirkung der Salpetersäure auf Datiscin und Datiscetin. — Wird Datiscetin in der Kälte mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration behandelt, so tritt eine lebhafte Einwirkung ein, braune Dämpfe entwickeln sich, und eine harzartige Substanz wird gebildet. Die bei der Einwirkung selbst frei werdende Wärme ist hinreichend, die erstere so weit fortdauern zu lassen, dafs die harzartige Substanz wieder gelöst wird und eine dunkelrothe Flüssigkeit entsteht, welche nach dem Kochen gelb wird und nach vorsichtigem Abdampfen bei dem Abkühlen Krystalle von Pikrinsalpetersäure giebt. Wenn die Einwirkung nicht allzu weit gegangen ist, entsteht keine Oxalsäure, und die dabei erhaltene Pikrinsalpetersäure ist sehr rein und bildet grofse Krystalle von blafsgelber Farbe. Die folgenden Versuche zeigen, dafs diese Krystalle wirklich Pikrinsalpetersäure sind. Bei Behandlung mit einer concentrirten Lösung von unterchlorigsaurem Kalk in der Kälte tritt sogleich der characteristische Geruch des Chlorpikrins auf. Bei Zusatz von Kalilösung zu einem anderen Theil der Säure scheiden sich Krystalle von reinem pikrinsalpetersaurem Kali aus, welche 18,04 pC. Kali ergaben, während sich nach der Formel des pikrinsalpetersauren Kalis 17,66 pC. berechnen. — Datiscin giebt bei

gleicher Behandlung mit Salpetersäure Pikrinsalpetersäure und Oxalsäure.

Die Bildung von Pikrinsalpetersäure bei Einwirkung starker Salpetersäure auf Datiscin und Datiscetin machte es sehr wahrscheinlich, dafs bei Anwendung verdünnterer Säure andere, auf geringerer Oxydation beruhende Zersetzungsproducte erhalten werden möchten. Datiscetin wurde defshalb mit verdünnterer Salpetersäure (1 Theil gewöhnlicher Säure auf 10 Theile Wasser) gekocht; die Krystalle des Datiscetins lösten sich bald zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei Behandlung mit einer Lösung von Eisenchlorid sich blutroth färbte. Bei dem Erkalten der ursprünglichen gelben Lösung schieden sich blafsgelbe Krystalle ab. Diese waren leichtlöslich in heifsem Wasser und schieden sich bei dem Abkühlen wieder aus; sie lösten sich auch leicht in Alkohol und in Aether, und die alkoholische Lösung gab bei langsamem Verdunsten fast farblose, ziemlich grofse, seideartig glänzende Krystalle. Bei dem Behandeln mit unterchlorigsaurem Kalk entwickelten sie nicht den Geruch nach Chlorpikrin, wohl aber bei schwachem Erwärmen. Bei vorsichtigem Erhitzen der Krystalle zwischen zwei Uhrgläsern konnte ein Theil zu farblosen Nadeln sublimirt werden. Bei dem Erhitzen dieser Säure mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser schmolz sie und krystallisirte bei dem Abkühlen wieder. Diese Eigenschaften stimmen mit denen der Nitrosalicylsäure überein. Um über die Identität beider Substanzen urtheilen zu können, wurden die folgenden Salze dargestellt. Durch Sättigen einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt wurde ein Barytsalz in gelben Krystallen erhalten, und aus seiner Lösung fällte Ammoniak ein anderes gelb gefärbtes Barytsalz. Auch ein krystallinisches Bleisalz konnte mittelst der Lösung der Säure erhalten werden. Das Ammoniaksalz wurde durch Sättigen der Lösung

der Säure mit Ammoniak und Krystallisirenlassen im leeren Raume in orangefarbenen Nadeln erhalten. Mittelst des letzteren Salzes wurde durch doppelte Zersetzung die Silberverbindung erhalten, welche, wie auch alle andern Salze, in ihren Eigenschaften aufs genaueste mit der von Marchand beschriebenen entsprechenden Verbindung der Nitrosalicylsäure übereinstimmte. Bei der Analyse gaben 0,1695 Grm. des Silbersalzes 0,0630 Silber, entsprechend 37,17 pC.; in dem nitrosalicylsauren Silber sind 37,24 pC. enthalten. — Wird Datiscin mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte zusammenstehen gelassen, so löst es sich allmälig auf, und die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an. Bei dem Verdunsten der Lösung im leeren Raume blieb ein Gemenge von Oxalsäure und Pikrinsalpetersäure zurück.

Einwirkung von Kali auf Datiscin und Datiscetin. — Ich habe bereits oben angegeben, dafs Datiscin und Datiscetin sich in wässerigen ätzenden Alkalien ohne Zersetzung lösen, und dafs das Datiscin bei längerem Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Datiscetin zersetzt wird. Es blieb noch übrig, die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat zu untersuchen. Wird Datiscetin in kleinen Portionen allmälig zu schmelzendem Kalihydrat gesetzt, so färbt es sich tief-orangefarben und löst sich dann unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde die Masse in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt. Eine zum Theil harzige Substanz schied sich ab, welche bei der Sublimation farblose lange Krystalle gab, die der Benzoësäure glichen. Die wässerige Lösung derselben zeigte auf Zusatz von Eisenchlorid die tief violette, auf Zusatz von Salzsäure verschwindende Färbung, welche für die Salicylsäure characteristisch ist.

Einwirkung der Chromsäure. — Datiscetin wurde mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure der Destillation

unterworfen; die übergehende Flüssigkeit enthielt keine öligen Tropfen, hatte aber den Geruch nach salicyliger Säure und färbte sich auf Zusatz von Eisenoxydsalzen purpurroth. Es scheint sich also eine Spur salicyliger Säure gebildet zu haben.

Aus den hier beschriebenen Versuchen scheint mir hervorzugehen, dafs das Datiscin, wie das Salicin, Phloridzin u. a., ein Glucosid ist, und dafs es dem Salicin näher steht, als irgend ein anderes Glucosid, mit Ausnahme des Populins. In der That kenne ich aufser Salicin und Populin kein anderes Glucosid, welches bei dem Erhitzen mit Salpetersäure Nitrosalicylsäure oder gar Pikrinsalpetersäure giebt. Phloridzin und Phloretin geben z. B. nach Aussage verschiedener Beobachter bei der Einwirkung von Salpetersäure nur Oxalsäure. Ich wiederholte den Versuch mit Phloretin und erhielt viel Oxalsäure, während die rückständige Flüssigkeit bei Behandlung mit unterchlorigsaurem Kalk keine Spur Chlorpikrin gab und somit keine Pikrinsalpetersäure enthielt. Quercitrin wurde gleichfalls mit Salpetersäure behandelt und gab, übereinstimmend mit Rigaud's Angabe, nur Oxalsäure. Ich hatte keine Gelegenheit, mit Aesculetin in derselben Richtung Versuche anzustellen, aber diejenigen Chemiker, welche sich mit seiner Untersuchung beschäftigt haben, geben an, dafs es nur Oxalsäure liefert.

Ich will diese Mittheilung über Datiscin mit einem Vorschlag, die practische Anwendung dieser Substanz betreffend, schliefsen. Wie bekannt wird der färbende Bestandtheil des Krapps bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu Zucker und Garancin, einem neuen Farbstoff, welcher für gewisse Zwecke dem in dem Krapp ursprünglich enthaltenen vorzuziehen ist. Hr. Liesching erhielt aus den im Wau und in Quercitronrinde enthaltenen Farbstoffen durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure färbende Substanzen,

welche in Wasser nur wenig löslich sind und sich in Beziehung auf färbende Kraft dreimal wirksamer verhalten, als die ursprünglichen Farbstoffe aus denen sie dargestellt waren. Da das Datiscin bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einer ganz ähnlichen Umwandlung unterliegt, indem es sich zu Zucker und Datiscetin spaltet; welches letztere eine viel bedeutendere färbende Kraft als das Datiscin besitzt, so zweifle ich nicht, dafs es für die Anwendung der Datisca cannabina in der Seidefärberei vortheilhaft sein wird, das darin enthaltene Datiscin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Datiscetin umzuwandeln, namentlich da die Operation eine sehr einfache ist und das Datiscetin wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser sehr leicht in verhältnifsmäfsig hohem Grad von Reinheit erhalten werden kann.

(Der Schlufs der Abhandlung folgt im nächsten Heft.)

Ueber eine Verbindung des Baryts mit Alkohol; nach *M. Berthelot**).

Eine der von Dumas und Péligot entdeckten Verbindung des Baryts mit Holzgeist, BaO, $C_2H_4O_2$, analoge Verbindung des Baryts mit Alkohol bildet sich nach Berthelot bei Einwirkung von Baryt auf vollkommen wasserfreien Alkohol. Setzt man entwässerten Baryt zu käuflichem s. g. absolutem Alkohol, so zerfällt ersterer; die nach 1 bis 2 Tagen bei Abschlufs der atmosphärischen Feuchtigkeit abfiltrirte Flüssigkeit hält nur etwa $\frac{1}{1000}$ an Baryt gelöst. Setzt man zu dieser Flüssigkeit wiederum entwässerten Baryt, so zerfällt

*) Ann. chim. phys. [3] XLVI, 180. Die Verbindung von Baryt mit Alkohol, in farrenkrautähnlichen Blättern krystallisirt, hatte bereits Kuhlmann erhalten; vgl. diese Annalen XXXIII, 104. D. R.

dieser in 8 bis 10 Stunden unter gelblicher Färbung der Flüssigkeit, und diese enthält nun in 10 CC. 0,77 Grm. Baryt gelöst. Diese Lösung giebt bei Zusatz von wenig Wasser eine reichliche, in mehr Wasser sich lösende Fällung. Bei dem Kochen jener Lösung scheidet sich die Verbindung von Baryt und Alkohol als ein körniger, bei dem Erkalten sich wieder lösender Niederschlag aus; die durch Kochen ausgeschiedene, von anhängender Flüssigkeit schwierig zu befreiende Verbindung scheint im leeren Raume getrocknet nach einigen (von Berthelot nicht mitgetheilten) Analysen die Zusammensetzung BaO, $C_4H_6O_2$ zu haben.

Ueber die Producte der trockenen Destillation des rheinischen Blätterschiefers (*Schiste bitumineux*), der sächsischen so wie der thüringischen Braunkohle, und die Anwendung derselben als Beleuchtungsmaterialien;

von Dr. *H. Vohl* in Bonn.

(Fortsetzung zu Bd. XCVII, S. 9 dieser Annalen.)

Die trockene Destillation der Braunkohle.

Eine jede Braunkohle giebt, der trockenen Destillation unterworfen, neben ammoniakalischem Wasser, brennbaren Gasen und einem theilweise werthvollen Kohlenrückstande ein ätherisches Oel, welches durch seinen Paraffingehalt beim Erkalten zu einer butterartigen, an der Luft durch Sauerstoffaufnahme braun werdenden Masse erstarrt.

Dieses Verhalten der Braunkohle ist schon längst bekannt, und wurde dieses Oel unter dem Namen Oleum pyro-

carbonicum durch Dr. F. G. Lucas zu Wettin bei Halle in den Arzneischatz eingeführt, und reichte er dasselbe innerlich in Pillenform. (Siehe Lucas, über das Braunkohlenöl und dessen heilsame Wirkungen. Halle 1808. Derselbe, neues, sicheres Mittel wider die Gicht u. s. w. u. s. w. Das. 1800, 3. Aufl. 1817.) Nicht minder wurde das leichte ätherische, stark riechende Braunkohlenöl zum Ersatz des Terpentinöls bei der Bernsteinfirnifsbereitung angerühmt, kam aber, weil die wohlfeile Darstellung im Grofsen nicht bekannt, sehr bald in Vergessenheit.

Die für die Industrie so wichtige Zukunft der ätherischen Beleuchtungsmaterialien und des Paraffins, so wie das Vorkommen der Braunkohle in diesen enormen Massen, veranlafsten mich, auch die Braunkohle mit in den Kreis der Rohstoffe behufs Erzielung dieser Beleuchtungsmaterialien zu ziehen, und wurden meine Bemühungen mit dem schönsten Erfolge belohnt. Was die trockene Destillation der Braunkohle im Allgemeinen betrifft, so weicht dieselbe nicht von der des rheinischen Blätterschiefers ab. Was die dazu dienenden Apparate anbelangt, so sind dieselben im Allgemeinen nicht von den früher beschriebenen abweichend, nur müssen die Abzugsröhren der Gase aus später zu entwickelnden Gründen um die Hälfte weiter sein.

Die Destillation beginnt noch weit unter der dunklen Rothgluth, und liefert im Anfang eine grofse Menge Wasser mit geringen Quantitäten eines leichten ätherischen Oeles gemischt. Das sich entwickelnde Gas ist stark mit Schwefelwasserstoff geschwängert, und brennt mit schwach leuchtender Flamme. Nachdem der gröfste Wassergehalt entfernt ist und die Hitze sich bis zur Rothgluth gesteigert hat, tritt eine sehr lebhafte Gasentwickelung ein, das braune paraffinhaltige Oel fliefst in einem dünnen Strahl in die Vorlage.

Das Gas, welches früher ohne einen bedeutenden Lichteffect verbrannte, besitzt nun eine grofse Leuchtkraft, und führt eine nicht unbedeutende Menge Paraffin als gelben Rauch bis zu den Gasausströmungsöffnungen, wo sich dasselbe als blumenkohlartige Wucherungen ansetzt, und nicht selten die Abzugsröhren total verstopft.

Um dem Uebelstande des Verstopfens vorzubeugen, müssen die Röhren um die Hälfte weiter wie bei der Destillation des Schistes sein, und das Gas, ehe man es ausströmen läfst, einen Kasten passiren, der durch Zwischenwände in eine Menge von Zellen getheilt ist, in welchen sich das Paraffin ablagert. Die letzten Antheile des Bitumens werden bei der Braunkohle erst während der Hellrothgluth abgetrieben.

Die Theerausbeute der von mir bis jetzt untersuchten Braunkohlenarten variirt zwischen 12,75 und 1,5 pC. Meine Versuche wurden in ziemlich grofsem Mafsstabe ausgeführt, und wurden zu den nebenstehenden Resultaten Mengen von 100 Pfund in fünf verschiedenen Destillationen à 20 Pfund angewandt. Die Angaben sind die Mittelzahlen aus diesen Versuchsergebnissen.

Es gaben 100 Gewichtstheile Braunkohlen von :

	Theer	Ammoniakwasser	Kohlenrückstand	Gas und Verlust
Frankenhausen (Thüringen)	5,5550	26,4760	50,3644	17,6046
Aschersleben (Provinz Sachsen) Nr. I	12,7500	12,0000	60,3675	14,8825
„ „ „ „ II	10,0112	13,1454	61,4688	15,3746
Stockheim bei Düren (Cölner Becken)	1,5673	35,5000	37,3694	25,5633
Cassel Nr. I (Kurhessen)	6,7187	61,2500	29,3750	2,6563
„ „ II „	5,0000	42,5000	36,2500	16,2500
Münden (Hannover)	2,9100	50,0000	31,3940	15,6960
Oldisleben (Sachs.-Weim.-Eisenach (nafs)	6,0936	56,2500	29,3750	8,2814
„ „ (getrocknet)	7,5000	35,0000	38,4380	19,0620
Eisgraben Hermann	2,5000	60,0000	30,4700	7,0300
Eisgraben Meta	3,2500	63,0000	28,5000	5,2500
Bischofsheim (erdige)	1,8800	46,6666	41,2500	10,2040
„ (holzige)	2,8120	50,0000	36,2500	10,9380
Weisbach (erdige)	3,7500	46,6666	49,5830	1,0004
„ (holzige)	4,3750	52,5000	37,5000	5,6205

Da ich den bituminösen Liasschiefer auch zur Erzielung von ätherischen Brennölen und des Paraffins verwende, so will ich hier das Resultat von drei Analysen verschiedener Liasschiefer mittheilen, welche ich vor kurzer Zeit ausführte.

Es gaben 100 Gewichtstheile Liasschiefer von:

	Theer	Ammoniak-wasser	Kohlenrück-stand	Gas und Verlust
England (*Yorkshire*) . . .	9,4866	7,5915	71,1252	11,7967
Frankreich (*Vendée*) . . .	17,7000	3,2000	68,3000	9,8000
Würtemberg (*Posidonienschiefer*)	10,6344	8,3316	69,6835	11,3505

Die Oele von allen diesen verschiedenen Braunkohlenarten sind im Allgemeinen von gleichem Aeufseren, nur schwankt das spec. Gew. zwischen 950 bis 990. Die Rohöle der Liasschiefer haben im Durchschnitt ein spec. Gewicht von 970 bis 980, erstarren jedoch erst unter 0° und haben einen geringen Paraffingehalt, wohingegen die Braunkohlenöle unter + 12° C. schon durch den grofsen Paraffingehalt fest werden.

Der Braunkohlentheer ist von penetrantem empireumatischem Geruch, nimmt durch Sauerstoffaufnahme eine dunkel schwarzbraune Farbe an, und giebt ein vorzügliches Material zur Bereitung von ätherischen Brennölen und Paraffin ab. — Auch bei der Destillation der Braunkohle wurde das Auftreten des Arsens bemerkt, jedoch nicht in der bedeutenden Menge wie bei dem rheinischen Blätter- und dem Liasschiefer (C. v. Hauer machte in dem Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1853, 109 u. J. pr. Chem. LXI, 190 auf den Schwefelarsengehalt der Fohnsdorfer (Steiermark) Braunkohle aufmerksam).

Die Angabe Kramer's (Pogg. Ann. LXXIV, 74), dafs die Destillationsproducte der Braunkohle kein *freies* Ammoniak enthalten, fand ich nicht bestätigt, sondern lieferten die mir bis dato vorgekommenen Sorten sämmtlich freies Ammoniak neben Schwefelammonium; jedoch traten diese Körper erst

am Ende der Destillation auf. Das Vorhandensein der Essigsäure in den wässerigen Destillaten wurde in den meisten Fällen nachgewiesen.

Der hohe Wassergehalt der Braunkohle veranlafste mich, dieselben vor der Destillation zu trocknen, um die Destillationszeit zu verkürzen und an Brennmaterial zu sparen. Es stellte sich hierbei heraus, dafs die getrocknete Braunkohle im Verhältnifs mehr Gas und weniger Theer ergab, wie die nasse. Man ersieht diefs aus der Analyse der Oldisleben Braunkohle.

100 Pfund dieser Sorte geben bei 56,25 pC. Wassergehalt eine Theerausbeute = 6,0986 und Gas nebst Verlust = 8,2814. Demnach würden 100 Pfund wasserfreier Braunkohle 13,9282 pC. Theer ergeben müssen.

100 Pfund derselben Sorte Kohlen, welche 20 pC. Wasser durch Trocknen eingebüfst hatten, lieferten aber nur 7,5000 pC. Theer und 19,0620 pC. Gas nebst Verlust. Nach dieser Ausbeute würde die wasserfreie Kohle nur 11,537 pC. Theer ergeben. Auch hier scheint das Wasser als mechanisches Mittel zur Fortführung der gebildeten Oeldämpfe zu wirken und die Temperatur niedrig zu halten, wodurch ein Zersetzen des Oels in Gas vermieden wird.

Trockene Destillation des Torfes.

Der Torf, welcher einen ähnlichen Ursprung wie die Braunkohle hat, mufs, der trockenen Destillation unterworfen, wenn auch nicht dieselben, doch ganz ähnliche Producte liefern. Diefs voraussetzend unternahm ich eine Anzahl Untersuchungen, welche die Erzeugung von ätherischen Brennölen und Paraffin aus dem Torfe bezweckten und wobei ich zu sehr günstigen Resultaten gelangte.

Die Destillation geschieht in denselben Apparaten, worin die Blätter- und Braunkohle destillirt wird, und bietet im

Allgemeinen keine Schwierigkeiten dar; auch ist dieselbe nicht von außergewöhnlichen auffallenden Erscheinungen begleitet.

Der Torf beginnt schon bei einer Temperatur über der Siedehitze das Wasser ungefähr von 109° C. an zu destilliren, und liefert zuerst Wasser neben einer geringen Menge von leichtflüchtigem gelbem Oel. Bei gesteigerter Temperatur entwickeln sich bedeutende Massen von Kohlensäure, die späterhin brennbaren Gasen Platz machen. Zuerst brennt das Gas mit nicht leuchtender Flamme, allmälig wird jedoch dieselbe immer lichtreicher, zuletzt sinkt die Leuchtkraft wieder und man sieht nur noch die blaue Flamme des Kohlenoxyds. Schwefelwasserstoff tritt nur in sehr geringer Menge auf. Der Rückstand in der Retorte hat die ursprüngliche Form des Torfes beibehalten, nur ist er um ¼ seines Volums geschwunden und liefert ein vortreffliches Heizmaterial zu Dampfkesseln u. s. w. u. s. w. Später werde ich noch speciell auf die Verwendung der Destillationsrückstände zurückkommen. Der gewonnene Theer ist von hellbrauner Farbe, hat einen unerträglichen, penetranten, empyreumatischen, creosotähnlichen Geruch, und erstarrt durch seinen bedeutenden Paraffingehalt bei 9° C. zu einer butterartigen Masse. Das Destillat reagirt deutlich sauer, jedoch ist das Wasser ammoniakhaltig. Bei manchen Torfarten, z. B. hannöverischem Torf von Celle, nimmt das Destillationswasser an der Luft eine prächtig purpurrothe Farbe an. Ein fast nie fehlender Bestandtheil der Destillationsproducte des Torfes ist die Essig-, Butter- und Brenzgallussäure neben bedeutenden Massen von Creosot. In den meisten Torfarten konnte ich nach dem Einäschern einen Jod- und Bromgehalt nachweisen.

Die Destillation sämmtlicher unten bemerkten Torfsorten wurde mit geringerer Menge als 100 Pfund jedesmal

in Portionen von 20 Pfund vorgenommen, und sind die aufgeführten Zahlen die Durchschnittsergebnisse.

Es gaben 100 Pfund Torf von :

	Theer	Ammoniakwasser	Kohlenrückstand	Gas und Verlust
K. Hannover (Celle)	5,6050	37,5334	33,5604	23,3012
Grofsh. Oldenburg (Damme)	9,0630	40,0000	35,3120	15,6250
Grafsch. Bentheim (Neuenh.(schwer.)	6,8185	50,0000	29,5739	13,6076
„ „ (leichter)	8,7500	43,3333	40,0000	7,9167
Herzogthum Coburg	9,2060	31,4170	41,6660	17,7110

Der Essigsäuregehalt ist bei den Destillationsproducten des Fasertorfs gröfser, als bei denjenigen der erdigen Torfarten. Bei dem leichten Torf der Grafschaft Bentheim ist eine Essigsäuregewinnung aus dem wässerigen Destillat sogar sehr vortheilhaft. Die brennbaren Gase, welche bei der trockenen Destillation der Braunkohle sowohl wie des Liasschiefers und des Torfes auftreten, kann man als Heizmaterial benutzen.

Was die Destillationsrückstände anbetrifft, so werden dieselben theils als Brennmaterial, theils gemahlen als Schwärze zur Wichsfabrikation, und theils zur Alaunbereitung benutzt. Man kann annehmen, dafs ein Aschengehalt des Kohlenrückstandes, der mehr als 68 pC. beträgt, denselben als Brennmaterial unbenutzbar macht. Dagegen giebt es Destillationsrückstände von Braunkohle und Torf, die einen Kohlenstoffgehalt von 90 bis 95 pC. besitzen und gut im Gebläse stehen, defshalb tauglich zu hüttenmännischen Zwecken sind. (Bischofsheimer und Weisbacher holzige Braunkohle und Torf von Bentheim und Celle.) Beigegebene Tabelle giebt uns den Aschengehalt (resp. Brennwerth) der verschiedenen Destillationsrückstände, so wie des Rohmaterials im lufttrockenen Zustande an.

Aschengehalt verschiedener Braun- und Blätterkohlen, Liasschiefer und Torfarten.

Rohmaterial und dessen Fundort		Aschengehalt des Rohmaterials (lufttrocken)	Aschengehalt des Destillationsrückstandes	Kohlengehalt des Destillationsrückstandes
Blätterschiefer von Honnef am Rhein		22,8378	68,3000	31,7000
„ „ Rommerickeberge		41,2260	88,9896	11,0104
Englische Liasschiefer von Yorkshire		63,2940	89,3578	10,6422
Braunkohle von Münden (Hannover)		1,0799	13,4400	86,5600
„ „ Oldisleben (nafs)		3,5015	11,9200	88,0800
„ „ „ (trocken)		4,5818		
„ „ Cassel (Hessen) I		6,7386	22,9400	77,0860
„ „ „ „ II		10,0814	27,8100	72,1800
„ vom Revier Eisgraben (Hermann)	Bayern	6,9989	22,9700	77,0200
„ „ „ „ (Meta)	Bayern	6,8092	23,8920	76,1080
„ „ „ Bischofsheim (erdige)	Bayern	14,0167	33,9800	66,0100
„ „ „ „ (holzige)	Bayern	2,2837	6,3000	93,7000
„ „ „ Weisbach (erdige)	Bayern	14,6065	29,4930	70,5070
„ „ „ „ (holzige)	Bayern	2,7450	7,3200	92,6700
Torf von Celle (Hannover)		6,4996	19,3670	80,6330
„ „ Coburg (Sachsen)		10,2840	24,6820	75,3180
„ „ Damme (Oldenburg) . . .		4,4140	12,5000	87,5000
„ „ Neuenh. (Grafsch. Benth.) (schw.)		2,5203	8,5222	91,4778
„ „ „ „ (leichter)		1,7454	4,3636	95,6364

(Fortsetzung folgt.)

Ueber den Anisalkohol;

nach *S. Cannizzaro* und *C. Bertagnini* *).

Bekanntlich hatte Cannizzaro **) gefunden, dafs der Benzoylwasserstoff $C_{14}H_6O_2$ bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung zu Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ und dem der Benzoësäure entsprechenden Alkohol $C_{14}H_8O_2$ wird. Nach Cannizzaro und Bertagnini wird in gleicher Weise der Anisylwasser-

*) Im Auszug aus Il nuovo Cimento I, 99.

**) Diese Annalen LXXXVIII, 129; XC, 252; XCII, 113.

stoff $C_{16}H_8O_4$ zu Anissäure $C_{16}H_8O_6$ und einem entsprechenden Alkohol $C_{16}H_{10}O_4$, dem Anisalkohol.

Zur Darstellung des Anisylwasserstoffs erhalten sie Anisöl mit etwa dem dreifachen Volum verdünnter Salpetersäure von 14° Baumé ungefähr eine Stunde lang in gelindem Sieden, waschen das schwere ölartige Product mit Wasser und dann mit verdünnter Kalilösung, und destilliren es. Zur Trennung des in dem Destillat enthaltenen Anisylwasserstoffs von den es noch begleitenden Substanzen ziehen sie es, an der Stelle der fractionirten Destillation, vor, das Destillat mit einer warmen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron von 30° Baumé zu schütteln, nach dem Erkalten die krystallinische Verbindung*) von Anisylwasserstoff und zweifach-schwefligsaurem Natron abtropfen zu lassen, sie mit Alkohol zu waschen bis sie vollkommen weifs ist und der abfliefsende Alkohol sich bei dem Mischen mit Wasser nicht mehr trübt, dann die Verbindung in der möglichst kleinen Menge heifsen Wassers aufzulösen und sie mit einem Ueberschufs einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali zu erhitzen, wo sich der Anisylwasserstoff als aufschwimmende Schichte abscheidet, die abgenommen und von einem etwaigen Gehalt an eingeschlossener salzhaltiger Flüssigkeit durch Destillation gereinigt wird.

Wird der so bereitete Anisylwasserstoff in einem gleichen Volum Alkohol gelöst und diese Flüssigkeit mit dem dreifachen Volum an alkoholischer Kalilösung von etwa 7° Baumé gemischt, so tritt bald unter geringer Wärmeentwickelung Einwirkung ein; anissaures Kali scheidet sich in solcher Menge ab, dafs die Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei wird. Nach 10 bis 12 Stunden destillirt man den Alkohol im Wasserbad ab, vertheilt den Rückstand in Wasser und

*) Vgl. diese Annalen LXXXV, 268.

behandelt die Flüssigkeit mit Aether um den Anisalkohol auszuziehen, welcher nach dem Verdampfen des Aethers als braunes Oel zurückbleibt. Wird dieses der Destillation unterworfen, so geht gegen 260° eine farblose Flüssigkeit über, die, wenn die Temperatur niedrig ist, bald krystallisirt und Anisalkohol ist. Gewöhnlich enthält das so dargestellte Präparat noch etwas unveränderten Anisylwasserstoff, welcher leicht daran erkannt werden kann, dafs er bei Einwirkung concentrirter Lösungen zweifach - schwefligsaurer Alkalien mit diesen krystallinische Verbindungen bildet. Zur Beseitigung dieser Verunreinigung mufs man das Präparat nochmals mit einer kleinen Menge alkoholischer Kalilösung behandeln; es wird dann in einem Strom von Kohlensäure destillirt, und das Destillat nach dem Erstarren zwischen Fliefspapier ausgeprefst.

Der auf diese Art rein dargestellte Anisalkohol destillirt ohne Zersetzung bei 248 bis 250°; er schmilzt bei etwa 23° wenn er wasserfrei ist, im feuchten Zustande bei niedrigerer (bis zu 7° sinkender) Temperatur. Er krystallisirt in harten weifsen glänzenden Nadeln. Seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_{10}O_4$:

	Berechnet	Gefunden			
Kohlenstoff	69,56	69,21	69,51	69,32	69,60
Wasserstoff	7,24	7,33	7,30	7,37	7,30
Sauerstoff	23,20	23,46	23,19	23,31	23,10
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Der Anisalkohol ist schwerer als Wasser, hat einen schwachen spirituösen und süfslichen Geruch und einen brennenden, an den von Anisöl erinnernden Geschmack. Auch bei längerem Verweilen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verändert er sich nicht, aber nahe bis zu seinem Siedepunkt erhitzt absorbirt er Sauerstoff und wird er zu Anisylwasserstoff.

Oxydirende Substanzen verwandeln ihn mit grofser Leichtigkeit erst in Anisylwasserstoff und dann in Anissäure. Mit

Platinschwarz in Berührung entwickelt er nach einiger Zeit den Geruch nach Anisylwasserstoff, und nach einigen Tagen ist die ganze Menge des angewendeten Anisalkohols zu Anissäure umgewandelt. Auch verdünnte Salpetersäure bewirkt in der Wärme diese beiden Umwandlungen nach einander.

Der Anisalkohol löst in der Wärme verschiedene Salze, wie z. B. das benzoësaure, anissaure und essigsaure Kali; bei dem Erkalten krystallisiren diese Salze wieder aus. Er löst auch mehrere organische Substanzen, wie das Salicin, das Phillyrin, die Hippursäure.

Kalium bewirkt in flüssigem Anisalkohol Wasserstoffentwickelung, die bei dem Erwärmen sehr heftig wird. Die entstehende Kaliumverbindung bleibt in der Wärme in der gelbgefärbten Flüssigkeit gelöst; bei dem Erkalten gesteht Alles zu einer butterartigen Masse.

Schwefelsäure, wenn nur mäfsig concentrirt, verwandelt den Anisalkohol in eine röthliche harzartige Masse; in gleicher Weise wirkt die wasserfreie Phosphorsäure. Bei mäfsigem Erwärmen des Anisalkohols mit Chlorzink tritt heftige Einwirkung ein; es bildet sich Wasser das sich mit dem Chlorzink vereinigt, und darüber schwimmt eine ölige Schichte, die bei dem Erkalten zu einer harten, durchsichtigen, glasartigen, in Wasser und in Alkohol unlöslichen, in Schwefelkohlenstoff löslichen und erst bei 100° schmelzenden Masse erstarrt.

Leitet man Chlorwasserstoffgas in Anisalkohol, so wird das Gas unter Wärmeentwickelung absorbirt, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet sich zuletzt in zwei Schichten. Die untere ist wässerige Salzsäure, die obere scheint die Chlorverbindung des in dem Anisalkohol enthaltenen Radicals zu sein. Wird diese obere Schichte mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali und dann mit Wasser rasch gewaschen, so bildet sie ein farbloses, nach Früchten riechendes und brennend schmeckendes Oel. In Berührung mit

alkoholischer Ammoniakflüssigkeit wird sie rasch zersetzt, unter Bildung von Chlorammonium und einer Flüssigkeit mit allen Eigenschaften des Anisalkohols. Auch in Berührung mit den Lösungen kohlensaurer Alkalien scheint diese Substanz — die in zu geringer Menge erhalten wurde, als dafs sie in einen zur Analyse hinreichend reinen Zustand gebracht hätte werden können — sich in ähnlicher Weise zu zersetzen.

Auch andere zusammengesetzte Aetherarten aus dem Anisalkohol wurden wegen Mangel an Material nicht dargestellt. Bei einem Versuch, den anissauren Aether durch Einwirkung von Chloranisyl auf Anisalkohol zu erhalten, wurde eine heftige Reaction unter reichlicher Entwickelung salzsauren Dämpfe und Bildung von Anissäure und einer harzartigen, in Alkohol und in Aether unlöslichen, in Chloroform löslichen Substanz beobachtet.

Salicylwasserstoff (salicylige Säure), $C_{14}H_6O_4$, mit alkoholischer oder wässeriger Kalilösung in der Kälte oder Wärme behandelt, verbindet sich mit dem Alkali ohne sich bei längerer Einwirkung desselben weiter zu verändern; erst wenn bei dem Eindampfen das Kalihydrat fest geworden ist und dann bei erhöhter Temperatur schmilzt, geht das zuerst gebildete salicyligsaure Kali, wie bekannt, unter Wasserstoffentwickelung in salicylsaures über. Es liefs also auf diesem Wege der der Salicylsäure entsprechende Alkohol sich nicht erhalten. Die dem letzteren zukommende Zusammensetzung, $C_{14}H_8O_4$, hat das Saligenin, welches auch in einzelnen Punkten (Umwandlung in das Aldehyd, den Salicylwasserstoff, durch einige Oxydationsmittel; Umwandlung in salicylsaures Kali unter Wasserstoffentwickelung bei Einwirkung von Kalihydrat in der Hitze) sich wie ein Alkohol verhält, aber weder die Flüchtigkeit der andern Alkoholarten theilt, noch mit Säuren ätherartige Verbindungen bildet.

Ueber das phosphorsaure Natron-Lithion und die quantitative Bestimmung des Lithions;

von *W. Mayer*.

Berzelius beschrieb zuerst bei seiner Untersuchung der Mineralwasser von Karlsbad eine Doppelverbindung von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion, die seit dieser Zeit das Interesse der Chemiker erregte, weil sie eines der wenigen Mittel war, um die Gegenwart des Lithions in grofsen Mengen von Salzen der beiden andern fixen Alkalien zu erkennen. Der berühmte schwedische Chemiker nahm an, gestützt auf *eine* in Poggendorff's Annalen *) veröffentlichte Analyse dieses Salzes, dafs in demselben auf ein Atom Phosphorsäure ein Aequivalent Natron und ein Aequivalent Lithion enthalten wäre. Findet in der That dieses Verhältnifs von Basen zur Säure statt, so mufs beim Glühen pyrophosphorsaures Salz zurückbleiben.

Das phosphorsaure Natron-Lithion hat man lange Zeit auch zur quantitativen Trennung des Lithions von den übrigen Alkalien benutzt, bis Rammelsberg **) eine Reihe von Versuchen über die Constitution dieses Salzes und seine Anwendung in der quantitativen Analyse veröffentlichte, deren Resultat folgendes war :

„Das phosphorsaure Natron-Lithion, wie es sich in meinen (Rammelsberg's) Versuchen gebildet hat, war unter allen Umständen

$$\left.\begin{matrix} 3\,NaO \\ 3\,LiO \end{matrix}\right\} PO^5$$

Natron und Lithion sind darin ohne Zweifel isomorph. Da sich die beiden Alkalien aber in den verschiedensten Verhältnissen vertreten, so ist die Menge dieses Doppelsalzes

*) Pogg. Ann. IV, 245.

**) Pogg. Ann. LXVI, 79.

bei jedem Versuch eine andere. Zur analytischen Bestimmung des Lithions ist es defshalb ganz unbrauchbar."

Bei Gelegenheit der Bearbeitung einer Methode zur Darstellung von Lithion aus Triphyllin machte Herr Professor v. Liebig die Beobachtung, dafs, wenn man die Lösung eines Lithionsalzes mit phosphorsaurem Natron unter Zusatz von so viel kohlensaurem Natron zur Trockne abdampft, dafs die Flüssigkeit nach dem Uebergiefsen mit Wasser stark alkalisch reagirt, oder von einer Lösung von kohlensaurem Lithion mit phosphorsaurem Natron, man ein Salz erhält, was auch nach langem Auswaschen mit Säuren braust, ein Salz, was kohlensaures Lithion enthält. Diefs, so wie die von dem Berzelius'schen so sehr abweichenden Resultate, welche Rammelsberg erhalten hatte, gaben Veranlassung, die Bildung und Zusammensetzung des fraglichen Salzes einer abermaligen Untersuchung zu unterwerfen.

Versetzt man die wässerige Lösung irgend eines Lithionsalzes mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron (2 NaO, HO, PO^5 + 24 aq.), so bleibt die Flüssigkeit im Anfang klar; je nach der Concentration entsteht nach kürzerer oder längerer Zeit eine Trübung, die aber nur sehr langsam zunimmt. Bei ziemlich grofser Verdünnung tritt gar keine Trübung ein. Erhitzt man dagegen zum Kochen, so entsteht sofort, wenn die Quantität von gelöstem Lithion nicht sehr klein ist, ein weifser, krystallinischer Niederschlag, der so schwer ist, dafs er rasch zu Boden sinkt. Dieser Niederschlag ist dreibasisch-phosphorsaures Lithion mit 3 Aequivalenten Lithion, 3 LiO, PO^5. Die über demselben stehende Flüssigkeit reagirt sauer, und giebt, mit caustischem Ammoniak im Ueberschufs versetzt, in der Regel auf's Neue einen Niederschlag; immer aber dann, wenn man sie mit Aetznatron neutralisirt und dann mit Ammoniak versetzt. In verdünnten Flüssigkeiten wird derselbe erst nach längerem

Stehen in der Wärme sichtbar. Dieser zweite Niederschlag hat die gleiche Zusammensetzung, wie der erste; er ist ebenfalls 3 LiO, PO^5. Dampft man die Lösung eines Lithionsalzes, dessen Säure bei der Temperatur des Wasserbades flüchtig ist, mit einem Ueberschufs von phosphorsaurem Natron zur Trockne ab, so erhält man ein Salzgemenge, was häufig schon bei einmaligem, stets aber, wenn man das Abdampfen unter Erneuerung des Wassers wiederholt, neutral reagirt. Mit Wasser übergossen bleibt ein weifses, krystallinisches Salz ungelöst, das wiederum 3 LiO, PO^5 ist. Auf diese Weise dargestellt enthält das Salz leicht, wie es die Art der Darstellung mit sich bringt, eine gewisse Menge Phosphorsäure mehr, als die Formel verlangt, ein Umstand, der sich leicht vermeiden läfst, indem man beim zweiten Abdampfen ein wenig Aetznatron zusetzt, so dafs die Flüssigkeit beim Wiederauflösen schwach alkalisch reagirt.

Der Vorgang dieser Umsetzungen wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,NaO, HO, PO^5 + 3\,(LiO, SO^3) = 3\,LiO, PO^5 + 2\,(NaO, SO^3) + HO, SO^3$$

oder

$$2\,NaO, HO, PO^5 + 3\,(LiO, NO^5) = 3\,LiO, PO^5 + 2\,(NaO, NO^5) + HO, NO^5.$$

Das dritte Aequivalent Salpetersäure geht beim Abdampfen weg. Neutralisirt man diefs dritte Aequivalent Säure nicht mit Aetznatron, sondern mit kohlensaurem Natron, *so erhält man nur dann reines phosphorsaures Lithion, wenn man gerade so viel kohlensaures Natron zugesetzt hat, als der freigewordenen Säure entspricht. Jedes Mehr hat beim Abdampfen zur Trockne Bildung von kohlensaurem Lithion zur Folge, was dem phosphorsauren Lithion beigemischt ist,* und durch Auswaschen, namentlich wenn seine Menge einige Procente übersteigt, kaum entfernt werden kann. Kocht man die mit phosphorsaurem Natron versetzte Lösung eines Lithionsalzes nur, ohne zur Trockne zu bringen, und neutralisirt die freiwer-

dende Säure mit kohlensaurem Natron, so ist ein Ueberschufs desselben von nicht so bemerkbarem Einflufs, wie es durch die Löslichkeitsverhältnisse des phosphorsauren und kohlensauren Lithions bedingt ist. Immer aber entsteht eine kleine Quantität von kohlensaurem Lithion. Beim Kochen von reinem phosphorsaurem Lithion mit einer nicht zu verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron wird einerseits eine gewisse Menge von kohlensaurem Lithion, andererseits eine äquivalente Menge von phosphorsaurem Natron gebildet.

Es ist mir, wie man sieht, nicht gelungen, nach der von Berzelius und Rammelsberg beschriebenen Weise eine Doppelverbindung von phosphorsaurem Natron mit phosphorsaurem Lithion zu erhalten. Dieses höchst auffallenden Resultates wegen habe ich die Versuche viele Dutzende mal wiederholt und die relativen Mengen von Lithionsalz, phosphorsaurem Natron und kohlensaurem oder caustischem Natron in der verschiedensten Art variirt. Nicht ein einziges mal war ich so glücklich, ein Salz zu erhalten, was nach *gehörigem* Auswaschen mit Wasser, oder mit Wasser und Ammoniak, noch Natron enthalten hätte; wohl aber hatte ich Gelegenheit zu beobachten, dafs es, besonders bei gröfseren Mengen, nicht ganz leicht ist, die letzten Spuren von phosphorsaurem Natron aus dem Lithionsalze auszuwaschen. *Ich erhielt bei allen meinen Versuchen immer dreibasisch-phosphorsaures Lithion mit 3 Aeq. LiO, oder, unter den besprochenen Verhältnissen, ein Gemenge dieses Salzes mit kohlensaurem Lithion.*

Es wurden nun alle Versuche mit dem Unterschied wiederholt, dafs ich statt des phosphorsauren Natrons phosphorsaures Kali oder Phosphorsäure und caustisches oder kohlensaures Kali anwendete. Ich erhielt bei gleichen Verhältnissen ganz dieselben Salze, wie bei der Anwendung von Natronverbindungen. Die Angabe, welche sich auch in H. Rose's

ausgezeichnetem Handbuch der analytischen Chemie *) findet, dafs phosphorsaures Kali in den Auflösungen der Lithionsalze selbst beim Kochen keinen Niederschlag hervorbrächte, und dafs nach dem Abdampfen von phosphorsaurem Kali mit Lithionsalzen sich alles wieder löse, ist unrichtig, wie sich jeder durch einen einfachen Versuch überzeugen kann.

Es scheint, dafs man die Versuche, auf welche sich obige Angaben stützen, mit verdünnten Lösungen von Lithionsalzen mit nicht flüchtiger Säure gemacht hat, weil Rose ausdrücklich hervorhebt, dafs dann, wenn man Ammoniak hinzufügt, ein Niederschlag entstehe. Es geht daraus hervor, dafs nur die Gegenwart von freier Säure die Entstehung eines Niederschlags verhindert hat.

Modificirt man die Versuche in der Weise, dafs man statt eines fixen Alkalis Ammoniak und die entsprechenden Ammoniakverbindungen anwendet, so erhält man wieder die gleichen Resultate, bei einem Ueberschufs von Alkali immer 3 LiO, PO^5. Es kommen jedoch drei Umstände dabei in Betracht. Einmal die Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniaks, die der Grund ist, dafs dem phosphorsauren Lithion kein kohlensaures beigemengt ist, dann der fortwährende Verlust von Ammoniak beim Abdampfen einer Lösung von phosphorsaurem Ammoniak — ein Uebelstand, der sich dadurch umgehen läfst, dafs man beim Lösen Aetzammoniak hinzufügt und längere Zeit in der Wärme stehen läfst —, und endlich die grofse Löslichkeit des phosphorsauren Lithions in Ammoniaksalzen. Berzelius macht bereits in seiner oben angeführten Abhandlung darauf aufmerksam, dafs ein gröfserer Gehalt von Lithion erfordert wird, wenn man mit Ammoniak und Phosphorsäure operirt, damit sich etwas von dem unlöslichen Doppelsalze bildet, als wenn man Natron und Phos-

*) H. Rose, Handbuch, 5. Aufl., I, 17.

phorsäure anwendet; er schreibt diefs dem Verfliegen von Ammoniak und dem Ueberschufs von Säure zu. Er scheint die gröfsere Löslichkeit des vermeintlichen Doppelsalzes in Ammoniaksalzen nicht gekannt zu haben. Er wendete aus obigem Grunde später eine Mischung von reiner Phosphorsäure und *wenig* kohlensaurem Natron an. Er hebt nicht hervor, dafs die Flüssigkeit einen Ueberschufs von kohlensaurem Natron enthalten müsse, er neutralisirte sie wahrscheinlich nur durch dieses Salz.

Im dritten Bande seines Lehrbuches beschreibt Berzelius *) eine Doppelverbindung von phosphorsaurem Lithion mit phosphorsaurem Ammoniak. Er sagt nichts über das atomistische Verhältnifs der Basen unter einander und zur Säure in diesem Salz; Niemand hat bis jetzt eine Analyse desselben veröffentlicht. Berzelius führt an, dafs das Salz im Ansehen der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde gleiche, leicht schmelze und Ammoniak verliere. Ich konnte diese Verbindung eben so wenig erhalten, wie die von phosphorsaurem Lithion mit phosphorsaurem Natron. Das fragliche Salz ist dreibasisch-phosphorsaures Lithion mit 3 Aeq. Lithion.

Es bildet sich defshalb nicht bei Gegenwart von überschüssiger Phosphorsäure, oder in zu verdünnter Lösung, weil das phosphorsaure Lithion in freier Säure und in Ammoniaksalzen so viel löslicher ist.

In einer neueren Arbeit über die Verbindungen des Lithions mit der Phosphorsäure beschreibt Rammelsberg **) ein „Doppelsalz von dreibasisch- und zweibasisch-phosphorsaurem Lithion“ von der Formel $3\,LiO, PO^5 + 2\,LiO, HO, PO^5 + 2\,aq$. Ich habe Chlorlithium mit phosphorsaurem und etwas freiem Ammoniak versetzt und neutrales dreibasisch-

*) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., III.

**) Pogg. Ann., LXXVI, 261.

phosphorsaures Lithion erhalten. Ich kann das fragliche Salz für nichts weiter halten, als für ein Gemenge zweier Salze, dessen Zusammensetzung zufällig mit der angeführten Formel stimmte. Eben so gut kann das Salz 3 (3 LiO, PO^5, aq.) + LiO, 2 HO, PO^5 gewesen sein; die gefundene Menge von Lithion und Phosphorsäure stimmt mit dieser Formel besser, als mit der von Rammelsberg aufgestellten :

	gefunden	berechnet	
		Rammelsberg	Mayer
LiO	30,62	29,82	30,53
PO^5	59,70	59,02	60,01
HO	11,09	11,16	9,45
	101,41		

Bei 200° verliert das Salz 10,3 pC. Wasser; aus der Differenz der gefundenen Summe von LiO und PO^5 und von 100 berechnet sich der Wassergehalt zu 9,68 pC. Ein krystallinisches Salz von bestimmter Zusammensetzung mufs man unter denselben Umständen stets wieder erhalten; mir ist das nicht gelungen und Rammelsberg selbst scheint nur Salz von einer Darstellung analysirt zu haben. Am angeführten Orte sind zwei Arten der Darstellung des neutralen dreibasisch-phosphorsauren Lithions (3 LiO, PO^5) beschrieben : 1) durch Zusatz von reinem und phosphorsaurem Ammoniak zu in überschüssiger Essigsäure gelöstem kohlensaurem Lithion, 2) durch Vermischen der neutralen Lösung eines Lithionsalzes mit phosphorsaurem Ammoniak, welche sich in Nichts von der Darstellungsweise des in Rede stehenden Doppelsalzes unterscheiden, als dafs ausdrücklich die Gegenwart von freiem Ammoniak in der Flüssigkeit hervorgehoben wird, in welcher sich ein Salz mit gröfserem Phos-

phorsäuregehalt gebildet hat! Das ist ein Räthsel, was ich nicht zu lösen verstehe*).

Das dreibasisch-phosphorsaure Lithion stellt durch gelindes Erwärmen allmälig gebildet ein weifses, schweres, körniges Krystallpulver dar. Bei 300facher Vergröfserung sieht man linsenförmige Körner, die mehr oder minder deutlich radial gestreift sind; Bruchstücke haben ein fächerartiges Ansehen. An die unebenen, mit dem Glasstab geritzten Stellen eines Glases setzen sich diese durchsichtigen Körner sehr fest an, ebenso wie die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, der sie überhaupt im Ansehen sehr gleichen. Sie haben die Formel

$$3\,LiO, PO^5 + aq.$$

Das eine Aequivalent Krystallwasser entweicht bei 100° vollständig, selbst unter 100° beginnt der Wasserverlust. In wohlausgebildeten, mefsbaren Krystallen konnte ich das Salz nicht erhalten**).

---

*) Die von Rammelsberg gebrauchten Bezeichnungsweisen der Salze

$3\,LiO, PO^5$ dreibasisch-phosphorsaures Lithion,
$2\,LiO, HO, PO^5$ zweibasisch- „ „
$LiO, 2\,HO, PO^5$ einbasisch- „ „

sind unrichtig. Alle drei Salze enthalten dreibasische Phosphorsäure, sie unterscheiden sich nur durch ihren Gehalt an fixer Basis.

**) 1) 0,3784 Grm. Substanz gaben bei 30° getrocknet 0,0274 HO,
2) 0,8170 „ derselben Substanz gaben 1,0764 LiO, SO^3 und 0,7324 2 MgO, PO^5,
3) 0,9022 „ Substanz von anderer Darstellung gaben lufttrocken 0,0688 HO.

	Aeq.	berechnet	gefunden	
LiO	3	35,16	35,11	—
PO^5	1	57,58	57,05	—
HO	1	7,26	7,24	7,60.

Das Salz, welches zu den vorstehenden Analysen diente, zeigte unter dem Mikroscop durchweg krystallinische Structur. Es rollt in trockenem Zustande auf dem Papier wie Sand.

Durch rasches Abdampfen, namentlich bei Gegenwart von überschüssigen fixen Alkalien, erhalten, kann man auch unter dem Mikroscop keine krystallinische Structur wahrnehmen; man erhält auf diese Weise ein leichtes, weifses Pulver, das stark an den Fingern haftet. Das dreibasisch-phosphorsaure Lithion löst sich in 2539 Theilen reinem Wasser und in 3920 Theilen ammoniakhaltigem Wasser bei mittlerer Temperatur *). Es ist sehr viel leichter löslich in Wasser, was Ammoniaksalze enthält. Wird aus einer solchen Lösung das Ammoniak durch ein fixes Alkali verjagt, so erhält man eine Abscheidung von phosphorsaurem Lithion.

Rammelsberg betrachtet Natron und Lithion als isomorph und glaubt, dafs darin die Ursache der Mengung nach allen Verhältnissen liege. „Aber", sagt Berzelius in seinem Jahresbericht **), „das Natronsalz ist leicht löslich in Wasser und das basische schmeckt ätzend alkalisch. Die Isomorphie kann nicht die Ursache sein, dafs es fast unlöslich wird und aufhört caustisch zu schmecken." Durch Kochen oder Abdampfen von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron mit kohlensaurem Natron erhält man bekanntlich kein phosphorsaures Natron mit 3 Aequivalenten fixer Basis, es krystallisirt stets aus solcher Lösung das Salz mit 2 Aequivalenten Natron. Dasjenige mit 3 Aequivalenten Natron erhält man nur durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, oder durch Kochen mit Aetznatron. Es sind also hier nicht einmal die Bedingungen gegeben, unter denen sich das Natronsalz bilden kann, was mit dem phosphorsauren Lithion das vermeintliche Doppelsalz bilden soll.

In den von Rammelsberg mitgetheilten Analysen seiner natronhaltigen Salze verhält sich der Sauerstoffgehalt

---

*) Die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Kochen nicht.

**) Berzelius, Jahresbericht XXVI, 219 (1847).

der Basen zu dem der Säure zwar sehr nahezu wie 3 : 5; aber, abgesehen davon, dafs Analysen von Substanzen, in denen nur drei Körper zu bestimmen sind und deren Summen nichts desto weniger zwischen 98,6 und 104,5 schwanken, durchaus nicht geeignet sind, solche Verhältnisse zu begründen, ist der Umstand bemerkenswerth, dafs die gefundene Menge des Sauerstoffs der Basen fünf mal unter sechs Fällen gröfser ist, als dem Verhältnifs 3 : 5 entspricht. Dies wird noch augenfälliger, wenn man erwägt, dafs unter diesen fünf Fällen drei sind, in denen die Menge der Säure durch mangelhaft ausgeführte Analyse um mehrere Procente zu hoch ausgefallen ist. Das Wachsen der ersten Ziffer dieses Verhältnisses kann nur herrühren von einem Gehalte der Salze an kohlensaurem Alkali. Das Alkali allein wurde gewogen, die Kohlensäure blieb unberücksichtigt, man hat ihre Gegenwart übersehen. Wenn den Salzgemengen Rammelsberg's durch kalkhaltige Phosphorsäure etwas phosphorsaurer Kalk beigemengt war, so vermehrt diefs die Summe der Analyse bei dem eingehaltenen Verfahren um nichts, es drückt sie im Gegentheil herab, weil der Kalk des phosphorsauren Kalkes nicht in Rechnung kommt. Es fällt nur der Phosphorsäuregehalt gegenüber den Basen zu hoch aus. Der Ueberschufs in den Analysen kann, wie jeder sieht, nur von einer Beimengung von kohlensaurem Kalk herrühren.

Da man aus Gemengen von Lithion-, Natron- und Kalisalzen unter Beobachtung gewisser Bedingungen stets dreibasisch-phosphorsaures Lithion erhalten kann und da dasselbe ziemlich schwer löslich in mit Ammoniak versetztem Wasser ist, so versuchte ich, diefs Salz zur quantitativen Trennung des Lithions von den beiden anderen Alkalien anzuwenden. Man dampft die Lösung der Alkalien mit phosphorsaurem Natron*) zur Trockne ein, und erhält durch vorsichtigen

*) „Zu diesem Zwecke mufs das phosphorsaure Natron mit kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft und umkrystallisirt werden,

Zusatz von verdünnter, reiner Natronlauge die Flüssigkeit während des Abdampfens bei schwach alkalischer Reaction. Die trockene Salzmasse übergiefst man mit so viel Wasser, als zum Lösen bei gelindem Erwärmen erforderlich ist, setzt, wenn sie nicht entschieden alkalisch reagirt, einige Tropfen Natronlösung und dann ein dem Wasser gleiches Volumen Aetzammoniak zu. Man läfst in gelinder Wärme stehen, filtrirt nach zwölf Stunden ab und wascht mit einer Mischung von gleichen Volumtheilen Wasser und Ammoniak aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit und das erste Waschwasser dampft man nochmals ab und behandelt den Salzrückstand wie oben. Man erhält dann meist noch eine kleine Quantität Lithionsalz, das bei gut ausgeführter Operation 1,5 pC. der ganzen Menge des gefundenen Salzes nicht übersteigt. Durch abermals wiederholtes Abdampfen erhält man kein Salz mehr, wie mich zahlreiche Versuche und die Resultate der Gewichtsbestimmungen lehrten. Eben so vollständig wird ein Lithionsalz in unlösliches phosphorsaures Lithion übergeführt, wenn man seine Lösung mit phosphorsaurem Natron unter Zusatz von sehr wenig Aetznatron einige Zeit in der Platinschale kocht, dann Ammoniak hinzufügt und über Nacht stehen läfst. Bei quantitativen Bestimmungen ist jedoch das Stofsen sehr mifslich, was durch den schweren, körnigen Niederschlag verursacht wird. Das Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser mufs ziemlich lange fortgesetzt werden, um sicher zu sein, dafs die Kali- und Natronsalze vollständig entfernt sind. Der Verlust an Lithionsalz ist dabei ein sehr geringer. Ein Beweis, dafs das erhaltene phosphorsaure Lithion rein ist, liegt darin, dafs es bei nicht *sehr* heftigem und andauerndem Rothglühen im Platintiegel nicht zusammenbackt;

---

damit man sicher ist, dafs es keine phosphorsauren Erdsalze enthalte.“ Berzelius.

man mufs es mit dem Draht zerdrücken und umrühren können.

Ist die Menge des Lithions in einem Salzgemenge im Vergleich zu der des Kalis und Natrons sehr klein, wie z. B. in Mineralwässern, so entfernt man durch Zusatz von absolutem Alkohol zu der möglichst concentrirten Lösung der Salze den gröfseren Theil der Kali- und Natronverbindungen.*) Unter Umständen mufs diefs Verfahren wiederholt werden. Ein zu grofser Ueberschufs dieser Salze ist nämlich defshalb mifslich, weil man dann zu viel Wasser beim Wiederauflösen anwenden mufs und dadurch unvermeidlich ein Verlust an Lithion entsteht. Bei dieser Behandlung darf das Lithion nicht als schwefelsaures Salz zugegen sein, weil dasselbe sehr wenig in Weingeist löslich ist, während Chlor-, Brom- und Jodlithium, sowie salpetersaures Lithion bekanntlich so leicht darin löslich sind.

Betrachtet man das eben beschriebene Verfahren und die Resultate, welche mit demselben erhalten wurden, so läfst sich nicht verkennen, dafs dasselbe den beiden Anforderungen, die man an eine gute analytische Methode stellt — grofse Genauigkeit bei leichter Ausführung — nicht genügend entspricht. Aber ich glaube, dafs die Ausführung leichter ist, als nach der von Rammelsberg vorgeschlagenen Methode, und dafs die Resultate eben so genau, wenn nicht genauer, sind.

Rammelsberg wendet zur Trennung des Lithions von den beiden anderen fixen Alkalien die Behandlung der Chlorüre mit einem Gemisch von gleichen Volumina's wasserfreiem Alkohol und Aether an. Diese Methode giebt insofern ziem-

*) Bei der Analyse der lithionhaltigen Mineralien ist diefs nicht nöthig, weil der Lithiongehalt nicht so klein ist im Vergleich zu dem Kali- oder Natrongehalt.

lich genaue Resultate, als nur eine sehr unbedeutende Menge der Chlorüre des Kali's und Natrons von dieser Mischung aufgelöst wird. Sie ist aber nicht einfach und schliefst operative Schwierigkeiten ein, die Veranlassung nicht unerheblicher Fehler sind.

Vor allem genügt ein einmaliges Ausziehen der Chlorüre nicht. In einem Versuch, den ich anstellte, löste ein Gemisch von gleichen Volumtheilen 96 procentigem Weingeist und 98 procentigem Aether 0,11 pC. Kochsalz, 100 Grm. 0,110 NaCl; Rammelsberg selbst erhielt statt 100 Kochsalz nur 98,67. Dieser Fehler wird dadurch gröfser, dafs die Quantität des zu bestimmenden Chlorlithiums meistens kleiner, oft sehr viel kleiner ist, als die des Kochsalzes. Wenn man die Chlorüre im Platingefäfs zur Trockne eindampft und schliefslich bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, so erhält man eine alkalisch reagirende Salzmasse. Chlorlithium verliert, selbst wenn es bei möglichst niederer Temperatur und nur wenige Augenblicke geschmolzen wird, Chlor; es bildet sich unter Wasserzersetzung Aetzlithion, das theilweise in kohlensaures Lithion übergeht, und Salzsäure entweicht. Man kann das Chlorlithium an der atmosphärischen Luft, die Feuchtigkeit enthält, eben so wenig schmelzen, ohne dafs es Zersetzung erleide, wie das Chlormagnesium. Diese Reaction tritt selbst dann ein, wenn man ein Gemisch von Kochsalz und Chlorlithium über freiem Feuer einige Zeit nur so schwach erhitzt, dafs man den Boden des Platingefäfses bei Tageslicht kaum glühen sieht; die kleine Quantität von Wasser, welche die Salze noch enthalten, veranlafst sie. Man kann defshalb und wegen der aufserordentlichen Begierde, mit der Chlorlithium Wasser anzieht, das Totalgewicht der Chloralkalien nicht genau bestimmen. Sie ungewogen, also vollständig in einen Kolben zu bringen, um sie darin mit Aether-Alkohol zu digeriren, ist eine Operation, die kaum ohne Verlust ausgeführt

werden kann. Man mufs natürlich einige Tropfen Salzsäure zufügen, bis die alkalische Reaction verschwunden ist; Aetzlithion und kohlensaures Lithion sind nicht in Aether-Alkohol löslich. Endlich mufs das Chlorlithium in schwefelsaures Salz verwandelt werden, um eine sichere Gewichtsbestimmung zu erhalten.

Ich lasse die analytischen Belege zur vorstehenden Arbeit am Schlusse folgen.

---

1. *Bildung von dreibasisch-phosphorsaurem Lithion mit drei Aequivalenten fixer Basis.*

Die Analyse der Lithionsalze wurde in folgender Weise ausgeführt:

Die Substanz wurde in Wasser vertheilt, erwärmt und tropfenweise so viel Salz- oder Salpetersäure zugefügt, bis sich alles gelöst hatte. Sodann wurde eine Lösung von reinem, krystallisirtem Aetzbaryt bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt, einige Stunden auf dem Sandbade digerirt, abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde der Ueberschufs des Baryts durch Schwefelsäure gefällt, die filtrirte Flüssigkeit in der Platinschale im Wasserbade abgedampft und geglüht, zuletzt in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, bis das Gewicht constant blieb. Den Salzrückstand löste man (in den namhaft gemachten Fällen) in Wasser, setzte etwas Salzsäure zu, fällte die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und bestimmte ihr Gewicht als schwefelsauren Baryt.

Den Niederschlag von phosphorsaurem Baryt mit kohlensaurem Baryt löste man in Salzsäure, setzte schwefelsaure Magnesia zu, filtrirte den schwefelsauren Baryt ab und fällte im Filtrat die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. — Aus der gefundenen Menge der Phosphorsäure

wurde in denjenigen Salzen, die kohlensaures Lithion enthielten, die Menge von Lithion berechnet, die mit der Phosphorsäure zu 3 LiO, PO^5 verbunden ist, der Rest des Lithions aber als kohlensaures Salz in Rechnung gebracht.

Schwefelsaures Lithion oder Chlorlithium mit phosphorsaurem Natron zum Kochen erhitzt, Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen (1, a, b, c, 2, 3). Die abfiltrirte, saure Flüssigkeit, mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, gab auf's Neue einen Niederschlag (4). — Lithionsalz mit Phosphorsäure und Aetzkali bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und zum Kochen erhitzt (5). — Lithionsalz mit Phosphorsäure und Ammoniak, bis zur alkalischen Reaction, versetzt und zum Kochen erhitzt (6, 7).

Chlorlithium und schwefelsaures Lithion mit überschüssigem phosphorsaurem und kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft, so dafs die Flüssigkeit nach dem Wiederlösen und Abfiltriren vom Niederschlage stark alkalisch reagirte und mit Säuren heftig brauste (8, 9, 10, 11 und 12). — Chlorlithium mit überschüssigem phosphorsaurem Natron und nur sehr wenig kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft, so dafs die abfiltrirte Flüssigkeit mit Säuren wenig alkalisch reagirte und mit Säuren nicht brauste (13 und 14).

1. Substanz bei 150° getrocknet :

a.	0,8371 Subst.	gaben	1,1824	LiO, SO^3.
	1,1824 LiO, SO^3	„	2,5180	BaO, SO^3.
b.	0,8318 Subst.	„	1,1824	LiO, SO^3.
c.	0,9216 „	„	1,3109	LiO, SO^3.
	1,3109 LiO, SO^3	„	2,7765	BaO, SO^3.
	0,9216 Subst.	gaben	0,8928	2 MgO, PO^5.

2. Substanz geglüht *).

1,5960 Subst. gaben 2,2670 LiO, SO^3.

---

*) Die zu den Analysen 2 — 14 verwendete Substanz war geglüht.

	1,5960	Subst.	gaben	1,5550	2 MgO, PO^5.
3.	0,7110	„	„	1,0100	LiO, SO^3.
	0,7110	„	„	0,6900	2 MgO, PO^5.
4.	0,8185	„	„	1,1380	LiO, SO^3.
	0,8185	„	„	0,8004	2 MgO, PO^5.
5.	0,7823	„	„	1,1105	LiO, SO^3.
	0,7823	„	„	0,7598	2 MgO, PO^5.
6.	1,5004	„	„	2,1322	LiO, SO^3.
	1,5004	„	„	1,4650	2 MgO, PO^5.
7.	0,7620	„	„	1,0744	LiO, SO^3.
	0,7620	„	„	0,7396	2 MgO, PO^5.
8.	1,1068	„	„	1,5591	LiO, SO^3.
	1,5591	LiO, SO^3	„	3,3126	BaO, SO^3.
	1,1068	Subst.	„	1,0000	2 MgO, PO^5.
9.	1,1215	„	„	1,6010	LiO, SO^3.
	1,2170	„	„	1,1405	2 MgO, PO^5.
10.	1,3435	„	„	1,9230	LiO, SO^3.
	1,9230	LiO, SO^3	„	4,0930	BaO, SO^3.
	1,3435	Subst.	„	0,9740	2 MgO, PO^5.
11.	0,9222	„	„	1,3034	LiO, SO^3.
	1,3034	LiO, SO^3	„	2,7890	BaO, SO^3.
	0,9222	Subst.	„	0,8316	2 MgO, PO^5.
12.	1,0650	„	„	1,5276	LiO, SO^3.
	1,0650	„	„	0,8971	2 MgO, PO^5.
13.	0,8098	„	„	1,1400	LiO, SO^3.
	1,6402	„	„	1,5342	2 MgO, PO^5.
14.	0,9890	„	„	1,3750	LiO, SO^3.
	1,3750	LiO, SO^3	„	2,9411	BaO, SO^3.
	0,9890	Subst.	„	0,9762	2 MgO, PO^5.

	1. a.	1. b.	1. c.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
LiO =	37,64	37,86	37,64	37,78	37,84	37,04	37,82	37,87	37,56
PO^5 =	—	—	61,75	62,11	61,87	62,22	61,79	62,24	61,87

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
LiO	35,10	36,44	28,68	35,04	32,59	37,26	37,04
PO^5	57,49	59,68	46,96	57,38	53,37	62,35	62,68
LiO	2,43	1,59	9,46	2,62	5,62	—	—
CO^2	3,68	2,37	14,32	3,96	8,51	—	—
	98,70	100,08	99,42	99,00	100,09.		

	Aeq.	berechnet	Mittel von 1 bis 7
LiO	3	37,91	37,67
PO^5	1	62,09	61,98.

Der Gehalt des schwefelsauren Alkali's an Schwefelsäure wurde gefunden :

	1a.	1c.	8.	10.	11.	14.
Schwefelsäure gefunden	0,8645	0,9618	1,1374	1,4053	0,9564	1,0098
Schwefelsäure berechnet	0,8673	0,9616	1,1436	1,4106	0,9561	1,0088.

Aufser den hier mitgetheilten Analysen wurde noch eine Anzahl von Salzen anderer Darstellungen mit gleichen Resultaten ausgeführt; ihre Anführung würde defshalb zwecklos sein. — Die Salze 1 bis 14 sind von 14 verschiedenen Darstellungen.

---

2. *Bestimmung der Löslichkeit des dreibasisch-phosphorsauren Lithions in reinem, in Ammoniak haltendem und in Ammoniak und Salmiak haltendem Wasser.*

Das zu den Löslichkeitsbestimmungen verwendete Salz wurde erhalten, indem man die Lösung von schwefelsaurem Lithion mit phosphorsaurem Natron und caustischem Ammoniak zum Kochen erhitzte, das Salz mit kochendem Wasser so lange auswusch, bis das ablaufende Wasser mit Chlorbaryum keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gab, dann in möglichst wenig Salzsäure löste, mit Wasser verdünnte, zum Kochen erhitzte, mit überschüssigem Ammoniak versetzte, abfiltrirte und abermals lange auswusch. — Zu 15, 19 und 20 Salz

von derselben Darstellung, zu 16, 17 und 18 jedesmal Salz von anderer Darstellung. — Löslichkeit des phosphorsauren Lithions in Wasser (15, 16). Löslichkeit desselben Salzes in einer Mischung von zwei Volumtheilen Wasser und einem Volumtheil caustischem Ammoniak von 0,965 sp. Gew. (17, 18, 19). Löslichkeit des phosphorsauren Lithions in derselben Mischung von Ammoniak und Wasser, a mit weniger, b mit mehr Salmiak versetzt (20). — Es wurde jedesmal das Salz mit der Flüssigkeit 10 bis 14 Tage unter sehr häufigem Umschütteln bei 15 bis 18° digerirt.

15.	45	Grm.	Flüssigkeit	enthielten	0,0176	3 LiO, PO^5.
	45	„	„	„	0,0178	„
16.	75	„	„	„	0,0296	„
17.	74,12	„	„	„	0,0174	„
18.	74,12	„	„	„	0,0190	„
19.	44,47	„	„	„	0,0124	„
	44,47	„	„	„	0,0117	„
20a.	75	„	„	„	0,0770	„
b.	75	„	„	„	0,2533	„

1 Theil 3 LiO, PO^5 löst sich in 2539 Theilen Wasser
1 „ „ „ „ „ 3920 „ Wasser und Ammoniak.

---

3. *Versuche über die Anwendbarkeit des phosphorsauren Lithions mit 3 Aeq. fixer Basis zur quantitativen Bestimmung des Lithions.*

Kohlensaures Lithion in neutrales schwefelsaures verwandelt, in Wasser gelöst, phosphorsaures Natron und wenig verdünntes Aetznatron zugefügt, zur Trockne abgedampft, mit Wasser übergossen, ein gleich grofses Volum Ammoniak

hinzugefügt, in gelinder Wärme digerirt und nach 12 Stunden abfiltrirt (21, 22). Filtrat und erstes Waschwasser wurden jedesmal wiederum abgedampft, und wenn noch phosphorsaures Lithion erhalten wurde, dasselbe dem zuerst erhaltenen hinzugerechnet.

Kohlensaures Lithion in überschüssiger Salzsäure gelöst, dann phosphorsaures Natron und Aetznatron bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt und behandelt wie 21 und 22 (23, 24, 25). Die Quantität des gebildeten Kochsalzes überstieg in diesen drei Versuchen die des Chlorlithiums um das Mehrfache.

Wie oben behandelt, nur statt abzudampfen in der Platinschale gekocht unter Umrühren und dann mit Ammoniak versetzt (26).

Wie 23, 24 und 25 behandelt, nur statt Aetznatron Aetzkali angewendet (27).

Wie 27 behandelt, unter Zusatz einer Quantität von neutralem oxalsaurem Kali (28).

Schwefelsaures Lithion mit Phosphorsäure und Kali bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, zur Trockne abgedampft u. s. w. (29).

21.	1,3001	Grm.	LiO, CO^2	gaben	1,3719	Grm.	3 LiO, PO^5.
22.	1,4519	„	„	„	1,5088	„	„
23.	0,7196	„	„	„	0,7580	„	„
24.	0,9150	„	„	„	0,9510	„	„
25.	1,2107	„	„	„	1,2646	„	„
26.	1,1672	„	„	„	1,2230	„	„
27.	0,8604	„	„	„	0,9018	„	„
28.	1,6110	„	LiO, SO^3	„	1,1236	„	„
29.	1,3820	„	„	„	0,9665	„	„

Es wurden Lithion

	angewendet	gefunden
21.	0,5171	0,5202
22.	0,5775	0,5713
23.	0,2863	0,2874
24.	0,3643	0,3606
25.	0,4820	0,4794
26.	0,4643	0,4638
27.	0,3422	0,3419
28.	0,4296	0,4260
29.	0,3685	0,3664
	3,8318	3,8170

3,8318 : 3,8170 = 100 : 99,61.

Nach den vorliegenden Thatsachen kann der Grund, wefshalb Rammelsberg bei seinen Versuchen, gewogene Mengen von Lithionsalzen in das vermeintliche Doppelsalz zu verwandeln, so sehr verschiedene Mengen dieses Salzes mit so wechselndem Natrongehalt gefunden hat, nur in der Anwendung des kohlensauren Natrons zur Neutralisation der Säure, hauptsächlich aber in nicht gehörigem Auswaschen der Salze gesucht werden. 100 Theile Chlorlithium lieferten ihm 143,6 — 89,0 phosphorsaures Natron-Lithion. 100 Theile Chlorlithium lieferten mir stets weniger als 100 Theile phosphorsaures Lithion, oder als ein Gemenge dieses Salzes mit kohlensaurem Lithion. Es ist diefs auch, wenn sich immer $3\,LiO, PO^5$ bildet, nicht anders möglich, denn

$$100\ LiCl = \begin{cases} 91{,}27\ 3\,LiO, PO^5 \\ 98{,}48\ 3\,LiO, PO^5 + aq. \\ 86{,}97\ LiO, CO^2. \end{cases}$$

Die Schwankungen, die durch einen Gehalt an kohlensaurem Lithion hervorgebracht werden können, sind, wie man sieht, im Vergleich zu den so sehr verschiedenen Zahlen Rammelsberg's gering.

Beiträge zur Kenntnifs der Oxychloride*);

von Dr. *W. Casselmann.*

Bereits im Jahre 1832**) haben Liebig und Wöhler die aus dem Bittermandelöl unter Einwirkung von Chlor entstehende Substanz für eine Verbindung von Chlor mit einem sauerstoffhaltigen Radicale ($C_{14}H_5O_2$) erklärt. Später hat Gerhardt im Anschlufs an seine glänzenden Entdeckungen über die wasserfreien organischen Säuren eine gleiche Ansicht über die Constitution derjenigen organischen Chlorverbindungen ausgesprochen, welche Phosphoroxychlorid aus den trockenen Natronsalzen sogenannter einbasischer organischer Säuren erzeugt, und sodann auch gewisse anorganische Chlorverbindungen, z. B. Phosphor-, Schwefel-, Chromoxychlorid, derselben untergeordnet, wodurch ihm eine neue Stütze für die Behauptung erwuchs, dafs auch in den organischen Säuren, sowie in der Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chromsäure u. s. w. sauerstoffhaltige Radicale vorhanden seien. — Die weitgreifenden übrigen Theorieen Gerhardt's über die Annahme von einer geringen Anzahl Grundtypen $\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O,\ \begin{matrix}H\\H\end{matrix},\ \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix},\ \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)$, aus denen durch Substitution die gröfste Anzahl aller Verbindungen entstehe, haben von manchen Seiten gewichtige, bis jetzt noch nicht widerlegte Anfechtungen erfahren und müssen daher mindestens noch als sehr zweifelhaft angesehen werden. Allein selbst

*) Die im Nachstehenden mitgetheilten Thatsachen sind bereits im Osterprogramme des Realgymnasiums zu Wiesbaden, 1856, veröffentlicht worden.

**) Diese Annalen III, 249.

die Gegner Gerhardt's haben sich der Annahme von sauerstoffhaltigen Radicalen angeschlossen.

Für letztere Ansicht wird häufig die Existenz von Aminen (Benzamid, Acetamid, Benzoyl-Salicylamid, u. s. w.) für mafsgebend gehalten, welche man als Ammoniake betrachten müsse, in denen Wasserstoff durch solche sauerstoffhaltige Radicale vertreten sei. Allein die Annahme dieser Substanzen als Amine ist wieder nur eine Hypothese, welche des exacten Beweises bis jezt noch ermangelt. Denn in dem Sinne, in welchem das Substitutionsgesetz allgemein nur als gültig angesehen wird, berechtigt dasselbe doch in keinem Falle, eine Substanz für das Substitutionsderivat einer andern zu erklären, wenn nicht, aufser Analogie in den Formeln, entweder noch eine Uebereinstimmung in dem chemischen Character, wie zwischen Ammoniak und den von A. W. Hofmann entdeckten Aminen stattfindet, oder beide sich als Anfangs- und Endglieder einer längeren Reihe solcher Verbindungen unzweifelhaft darstellen, wie Anilin und Tribromanilin. Von den basenbildenden Eigenschaften des Ammoniaks, in denen zweifelsohne allein der Character derselben besteht, findet man dagegen bei den in Rede stehenden Substanzen keine Andeutung, im Gegentheil sind diejenigen derselben, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch sauerstoffhaltige Radicale vertreten sein sollen, entschiedene Säuren. Dafs diese Verbindungen zum Ammoniak zwar in der That in einer wesentlichen Beziehung stehen, geht aus deren Bildungsweisen, sowie aus den Zersetzungsprocessen hervor, denen sie unter dem Einflufs von Säuren und Basen unterliegen können; allein die Frage, welcher Art diese Beziehung ist, dürfte sich bis jetzt schwerlich durch die Annahme eines Substitutionsverhältnisses beantworten lassen.

Ein anderer Grund für die Annahme von sauerstoffhaltigen Radicalen in den Säuren und Oxychloriden, durch

welchen auch Liebig und Wöhler zu ihren Ansichten über die Benzoylverbindungen bestimmt wurden, ist der, dafs es gelingt, eben nur einen Theil des Sauerstoffs in den Säuren durch andere electronegative Elemente auszuwechseln, woraus geschlossen wurde, dafs der übrige Sauerstoff mit einem (CrO_2) oder mehreren Elementen ($C_{14}H_5O_2$) einen untheilbaren Atomcomplex bilde. Es mufs jedenfalls zugegeben werden, dafs die Annahme von Berzelius *), zufolge welcher Sauerstoff in den organischen Radicalen nicht enthalten sein kann, eben nur die Berechtigung einer Hypothese besitzt, allein eine höhere Berechtigung kann auch der Annahme, dafs es *unmöglich* sei, allen Sauerstoff in den Säuren durch Chlor, Jod u. s. w. zu ersetzen, nicht zugestanden werden, da es in den Naturwissenschaften stets gefährlich ist, aus dem Verfehlen eines beabsichtigten Zweckes dessen Unmöglichkeit zu folgern.

Es dürfte daher eine nicht ganz unwichtige Aufgabe sein, nach neuen Thatsachen zu suchen, welche eine dieser beiden Theorieen mit exacter Gewifsheit darthun und die andere widerlegen, eine Aufgabe, in deren Verfolgung ich seit längerer Zeit Versuche anzustellen bemüht bin. Obwohl das in dieser Richtung erstrebte Ziel noch nicht erreicht worden, haben sich doch dabei einige Resultate herausgestellt, welche meiner Ansicht nach die Unwahrscheinlichkeit der Existenz von sauerstoffhaltigen Radicalen in einzelnen der in Rede stehenden Verbindungen erhöhen, jedenfalls aber als Beiträge zur Kenntnifs gewisser Oxychloride nicht ganz ohne Interesse sein dürften.

---

*) Berzelius hat diese Ansicht übrigens nicht immer gehabt, sondern sich in Betreff der Benzoësäure zuerst derjenigen von Liebig und Wöhler angeschlossen. Vgl. hierüber ein in diesen Annalen III, 282 mitgetheiltes Schreiben von Berzelius an Wöhler und Liebig.

Meine Absicht ging zuerst dahin, zu untersuchen, ob es nicht doch möglich sei, in den Oxychloriden auch den noch darin enthaltenen Sauerstoff direct durch Chlor zu ersetzen, und da vom Phosphor die entsprechende sauerstofffreie Chlorverbindung (PCl_5) bereits bekannt ist, richtete ich meine Aufmerksamkeit zuerst auf das Phosphoroxychlorid. Es wäre zu erwarten gewesen, daſs aus dem Phosphoroxychlorid unter dem Einfluſs von Chlorverbindungen, welche unter andern Umständen, z. B. unter dem Zutritt von Wasser, leicht Chlor gegen Sauerstoff austauschen, Fünffach-Chlorphosphor werden könnte. Ich prüfte in dieser Beziehung namentlich Chloraluminium, Chlormagnesium, Zweifach-Chlorzinn, Chlorzink und Chlorkupfer, allein ohne den für möglich erachteten Erfolg zu beobachten. Die meisten der erwähnten Chlormetalle, und wahrscheinlich noch viele andere, gehen dagegen mit dem Phosphoroxychlorid interessante Verbindungen ein, welche im Nachstehenden beschrieben werden sollen.

Eine dieser Verbindungen, die mit *Zweifach-Chlorzinn*, ist von mir bereits (diese Annalen XCI, 241), was ihre Entstehungsweise und äuſsere Erscheinung anbetrifft, beschrieben worden. In letzterer Beziehung füge ich nur noch hinzu, daſs, wenn sich die Verbindung in geringerer Menge in zugeschmolzenen Glasröhren befindet, durch eine Art Sublimationsproceſs einzelne gröſsere, farblose Krystalle mit Kanten von mehreren Millimetern Länge und sehr vielen Flächen entstehen, deren System jedoch durch die Wand des Glases zu bestimmen nicht möglich ist. Bei 180° siedet die Verbindung, wie am angeführten Orte bereits erwähnt wurde, und destillirt, wenn sie vollkommen rein ist, unverändert und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, über. Nach der Ansicht von Berzelius über die Constitution der Oxychloride müſste das Phosphoroxychlorid eine Verbindung von Phosphorsäure und

Fünffach-Chlorphosphor sein $= 2 PO_5 + 3 PCl_5$. Eine solche Verbindung müfste sich mit Zweifach-Chlorzinn in phosphorsaures Zinnoxyd und die Verbindung von Fünffach-Chlorphosphor mit Zweifach-Chlorzinn ($PCl_5 + 2 SnCl_2$) umsetzen, welche ich früher (diese Annalen LXXXIII, 257) beschrieben habe. *Da jedoch die in der That erhaltene Verbindung vollkommen verflüchtigt werden kann, so ist phosphorsaures Zinnoxyd nicht darin enthalten, und dadurch die Ansicht von Berzelius experimentell widerlegt.*

Die Verbindung ist wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit durch die Feuchtigkeit der Luft und auch weil sie durch fractionirte Destillation nur schwierig von eingemengtem Phosphoroxychlorid oder Zweifach-Chlorzinn befreit werden kann, nicht leicht rein darzustellen. Um sie für die Analyse zu präpariren, wurde eine Glasröhre, welche von dem einen Ende ab mehrere Zoll lang mit Chlorcalciumstücken gefüllt war, durch drei vor der Lampe geblasene Erweiterungen in eben so viele Abtheilungen getheilt und am andern Ende etwas in die Höhe gebogen. Dieses Ende wurde, nachdem frisch bereitetes Phosphoroxychlorid in die ihm zunächst gelegene Abtheilung des Rohrs destillirt worden war, über das abwärts gebogene Ende eines ebenfalls mit zwei Kugeln versehenen Glasrohrs geschoben und daran luftdicht durch eine Cautchoucröhre befestigt. In der hinteren der beiden Kugeln befand sich Zinn, welches in einem Strome von trockenem Chlorgas erhitzt wurde. Nachdem letzteres vollständig in Zweifach-Chlorzinn verwandelt worden und dieses in die vordere Kugel übergegangen war, destillirte man es von hier in das andere Rohr, so dafs es sich mit dem Phosphoroxychlorid vermischte, ersetzte den Chlorentwickelungsapparat durch einen Aspirator, um das Chlor durch Luft zu verdrängen, trieb dann noch das von der Verbindung absorbirte Chlor durch Kochen aus und schmolz die Glasröhre an ihrem

hinteren Ende mit dem Löthrohr ab. Es war so das angewandte Phosphoroxychlorid nur einen Moment mit der Atmosphäre in Berührung gewesen und konnte daher nur Spuren von Wasser angezogen haben. Die hinterste Abtheilung, welche die Verbindung enthielt, wurde nun etwas abwärts gebogen, so dafs sie in einem Oelbad erhitzt werden konnte. Hierbei begann die Substanz etwas über 120° zu sieden. Der Siedepunkt stieg aber nach und nach bis 180°, wo er constant blieb. Das bis dahin in die mittlere Abtheilung übergegangene Destillat, ein Gemenge von vorwaltendem Phosphoroxychlorid und der Verbindung, wurde nun in die erste Abtheilung, und sodann der Rückstand aus der dritten, um ihn von geringen Mengen etwa durch Wasseranziehung gebildeten phosphorsauren Zinnoxyds zu befreien, in die mittlere überdestillirt. Letztere wurde abgeschmolzen, ihr Inhalt, nachdem er geschmolzen worden, unter vollkommenem Abschlufs der Luft, in ein neues Rohr mit mehreren Abtheilungen übergefüllt, nochmals in eine neue Abtheilung überdestillirt, letztere sodann abermals abgeschmolzen, gewogen und nach dem Oeffnen unter Wasser gestellt. Nach Verlauf von etwa einer Stunde war die Verbindung zerflossen und das Glasrohr konnte, ohne dafs Erhitzung und daher Salzsäureverlust eintrat, völlig ausgespült und nebst der abgebrochenen Spitze nach dem Trocknen gewogen werden. Die Differenz beider Wägungen ergab das angewandte Gewicht.

Die Analyse wurde genau so ausgeführt, wie die der oben genannten früher beschriebenen Verbindung; die Zinnbestimmung geschah durch Schwefelwasserstoff, die Chlorbestimmung durch Silbersolution, die Phosphorbestimmung durch Salmiak, Ammoniak und Bittersalz, in bekannter Weise.

Hierbei wurden erhalten :

von 0,65075 Grm. Substanz 1,598 Grm. AgCl, entsprechend

0,395 Grm. Cl = 60,69 pC., und 0,1800 Grm. 2 MgO, PO_5, entsprechend 0,0502 Grm. P = 7,71 pC.;

von 1,22225 Grm. Substanz 3,00075 Grm. AgCl, entsprechend 0,74182 Grm. Cl = 60,69 pC.;

von 1,35275 Grm. Substanz 3,3150 Grm. AgCl, entsprechend 0,8195 Grm. Cl = 60,57 pC., und 0,3810 Grm. 2 MgO, PO_5, entsprechend 0,1064 Grm. P = 7,86 pC.

Bei einer vierten Analyse war auf die Wägung der Substanz verzichtet worden; es wurden bei derselben erhalten 0,1830 Grm. SnO_2, 1,2700 AgCl, und 0,1420 Grm. 2 MgO, PO_5, entsprechend 0,1434 Grm. Sn, 0,3139 Grm. Cl und 0,0396 Grm. P, zusammen mit 0,0204 Grm. O (berechnet aus 0,0396 Grm. P nach der Formel PO_2Cl_3) 0,5173, also 27,72 pC. Sn, 60,68 pC. Cl und 7,65 pC. P.

Diese Analysen führen zu der Formel $2 SnCl_2 + PO_2Cl_3$, denn:

	berechnet	gefunden			
Sn_2	28,18	—	—	—	27,72
P	7,53	7,71	—	7,86	7,65
Cl_7	60,38	60,69	60,69	60,57	60,68
O_2	3,91	—	—	—	—
	100,00.				

Wie man sieht, zeigt die Verbindung in ihrer Zusammensetzung eine grofse Analogie mit der oben bereits erwähnten Verbindung

$$2 SnCl_2 + PCl_3.$$

Das Phosphoroxychlorid scheint eine vorzugsweise grofse Neigung zu haben, sich mit dem Zweifach-Chlorzinn zu verbinden; es vermag wenigstens dasselbe andern Verbindungen zu entziehen. Bringt man nämlich Phosphoroxychlorid mit der Verbindung $SnCl_2 + 2 SCl_2$ zusammen, so scheiden sich unter Chlorentwickelung farblose Krystalle der Verbindung $2 SnCl_2 + PO_2Cl_3$ aus, über welchen eine gelbrothe Flüssig-

keit steht. Läſst man die beiden Substanzen in verschlossenen Gefäſsen zusammentreten, so findet keine Ausscheidung von Chlor statt und die rothe Flüssigkeit wird dann wohl SCl_2 sein; sowie man jedoch die Gefäſse öffnet, tritt ein lebhaftes Sieden ein, Chlor entweicht und die Flüssigkeit scheidet nachher mit Wasser Schwefel ab, ist also in eine niedrigere Chlorverbindung verwandelt worden.

Wird *Chloraluminium* mit Phosphoroxychlorid in ein Röhrchen eingeschlossen, so verwandelt sich Alles nach und nach in eine weiſse Masse. Gelinde Wärme beschleunigt den Vorgang sehr. Bei stärkerem Erwärmen löst sich Alles in dem überschüssigen Phosphoroxychlorid auf, und wenn hierauf das Erkalten sehr allmälig stattfindet, so krystallisirt die Verbindung von Phosphoroxychlorid mit Chloraluminium in klaren, farblosen Nadeln aus. Da der Siedepunkt derselben von dem des Phosphoroxychlorids sehr abweicht, so läſst sich der Ueberschuſs des letzteren durch Destillation entfernen, allein vollständig nur sehr schwer und nur durch anhaltendes Erhitzen in einem Strome trockener Luft.

Um die Verbindung rein darzustellen, wurde in einer nicht zu weiten Glasröhre Chloraluminium mit Phosphoroxychlorid übergossen und nach dem Zuschmelzen über freier Flamme vorsichtig so lange erhitzt, bis es aufgelöst worden war. Nachdem beim Erkalten die Verbindung auskrystallisirt war, wurde das Rohr wieder geöffnet und im Luftbade längere Zeit in einer Temperatur von 150° gehalten. In einen angefügten Recipienten ging hierbei reines Phosphoroxychlorid über. Nachdem letzteres sich nicht weiter zu vermehren schien, wurde das Röhrchen auch am andern Ende geöffnet und in die hintere Abtheilung eines weiteren Rohres eingeschoben, welches durch Verengerung in drei Abtheilungen getheilt worden war. Es wurde nun ein Strom trockener Luft durch dieses Rohr hindurch geleitet und die letzte Ab-

theilung bis zum Schmelzen der darin enthaltenen Verbindung erhitzt. Im Anfang nahm man hierbei noch ein schwaches Sieden wahr, welches vom Entweichen geringer Mengen Phosphoroxychlorids herrührte. Die vorderen Abtheilungen wurden hierbei so heifs gehalten, dafs sich kein Phosphoroxychlorid an ihren Wänden verdichten konnte, und nachdem diese Erhitzung im Luftstrom ungefähr 2 Stunden gedauert hatte, wurde das Glasrohr am Ende zugeschmolzen und die Verbindung aus der letzten Abtheilung in die mittlere und aus dieser noch einmal in die erste überdestillirt. Sie war nun vollkommen rein. Dafs alle diese Versuche so ausgeführt wurden, dafs die Luft nur, nachdem sie eine mehrere Zoll lange Chlorcalciumschicht passirt hatte, zu der Verbindung hinzutreten konnte, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Die Verbindung hat einen eigenthümlichen Geruch, schmilzt bei 165° und erstarrt beim Erkalten in dünnen Lagen farblos und ausgezeichnet krystallinisch, in gröfseren Mengen mit der Farbe des Chloraluminiums; sie siedet noch unter der Glühhitze. An der Luft zieht sie Wasser an und zerfliefst damit, jedoch nicht so rasch, wie die Zinnverbindung. Beim Uebergiefsen mit Wasser löst sie sich unter starker Erhitzung auf, so dafs man Thonerde, Salzsäure und Phosphorsäure in Lösung hat.

Die Abwägung von 0,9990 Grm., welche zur Analyse verwendet wurden, und deren Auflösung geschahen wie bei der Zinnverbindung. Bei der Bestimmung des Chlors durch salpetersaures Silberoxyd wurden erhalten 2,98775 Grm. AgCl, welche entsprechen 0,73861 Grm. Cl = 73,93 pC. Nach Abscheidung des überflüssigen Silbers durch Salzsäure wurde die Phosphorsäure aus der Flüssigkeit durch einen Zusatz von stark angesäuerter Lösung von molybdänsaurem Ammoniak nach der Methode von Sonnenschein ausgeschieden, und zwar wurde ein Quantum dieses Reagens zur Fällung benutzt,

welches 10 Grm. Molybdänsäure enthielt. Den Niederschlag von phosphorsaurem Molybdänsäureammoniak löste man, nachdem er mit derselben Flüssigkeit ausgewaschen worden, in Salmiakgeist auf, und fällte aus der neuen Lösung die Phosphorsäure durch ein Gemenge von Salmiak, Ammoniak und Bittersalz. Es wurden dabei 0,3630 Grm. 2 MgO, PO_5 erhalten, entsprechend 0,1014 Grm. P = 10,15 pC. Aus der von dem phosphorsauren Molybdänsäureammoniak abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach dem Neutralisiren die Thonerde durch Schwefelammonium gefällt und der Niederschlag durch längeres Digeriren mit demselben vollständig von Molybdänsäure befreit. Die erhaltene Thonerde wog 0,1700 Grm., entsprechend 0,0906 Grm. Aluminium = 9,07 pC.

Hiernach hat die in Rede stehende Verbindung die Formel

$$Al_2Cl_3 + PO_2Cl_3,$$

wie aus folgender Uebersicht hervorgeht :

	berechnet	gefunden
Al_2	9,53	9,07
P	10,78	10,15
Cl_6	74,11	73,93
O_2	5,58	—
	100,00.	

Zur Controle dieser Analyse wurde in der Lösung einer ungewogenen Menge der Substanz das Verhältniſs zwischen Aluminium und Phosphor, und zwar nach der von Fresenius vorgeschlagenen Methode, bestimmt. Die Lösung wurde zu dem Ende in der Wärme mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, aus dem Niederschlage die Thonerde durch Kalilauge ausgezogen, und in der filtrirten Flüssigkeit die Thonerde, in dem Niederschlage die Phosphorsäure nach bekannten Methoden ausgemittelt. Diese Analyse ergab 0,182 Grm. Thonerde und 0,387 Grm. 2 MgO, PO_5, also 0,097 Grm. Al und

0,108 Grm. P, genau dem Verhältnifs von 2 Al : 1 P entsprechend.

Die Verbindung Al_2Cl_3 + PO_2Cl_3 bleibt unverändert, wenn man sie in Dampfform durch lange, stark glühende Röhren treibt.

Chlormagnesium vereinigt sich ebenfalls mit Phosphoroxychlorid. Verschliefst man Stücke von geschmolzenem Chlormagnesium, mit Phosphoroxychlorid übergossen, in eine Glasröhre und setzt es einer Temperatur von nahe an 100° aus, so zerfällt dasselbe allmälig, und nach und nach verwandelt sich das Ganze in ein scheinbar trockenes Pulver, welches jedoch beim Anklopfen an das Glas zu einer breiartigen Masse zusammenfällt. Die Vereinigung geht sehr langsam von statten und erfordert, auch wenn das Gewicht beider Substanzen ein Gramm nicht übersteigt, mehrere Wochen Zeit; und selbst eine Temperatur, welche den Siedepunkt des Phosphoroxychlorides um 50° übersteigt, scheint eine wesentliche Beschleunigung nicht zur Folge zu haben. Wenn man die Verbindung mit einem Ueberschufs von Phosphoroxychlorid zusammen erhitzt, beobachtet man keinerlei Auflösung; nach dem Erkalten jedoch setzen sich an der Oberfläche der Flüssigkeit am Glase schwache Krystallkrusten ab, so dafs eine geringe Auflösung doch statthaben mufs. Die Verbindung ist geruchlos, zieht aus der Luft sehr lebhaft Feuchtigkeit an und zerfliefst damit; durch viel Wasser wird sie unter besonders starker Erhitzung zersetzt, und zwar löst sich das Chlormagnesium rascher auf, als das Phosphoroxychlorid, welches letztere man noch einige Zeit in Tropfen auf dem Boden des Gefäfses schwimmen sieht. In schwacher Glühhitze wird sie in überdestillirendes Phosphoroxychlorid und zurückbleibendes Chlormagnesium zersetzt. Zum Zwecke der Analyse wurde die Verbindung aus frisch bereitetem Chlormagnesium und kurz vorher gereinigtem Phosphoroxy-

chlorid dargestellt, sodann das Röhrchen, welches sie enthielt, nach dem Oeffnen an eine Vorlage luftdicht angefügt, welche andererseits mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung stand, und hierauf so lange in einer Temperatur von 150° gehalten, als noch Phosphoroxychlorid, welches im Ueberschufs angewandt worden war, in die Vorlage überging. Um den letzten Rest des Phosphoroxychlorids zu entfernen, wurde das Rohr, in welchem sich die Verbindung befand, nachdem man in dasselbe eine enge Glasröhre, welche durch einen Korkstopfen ging, bis zum verschlossenen Ende eingeführt hatte, so in ein weiteres, an beiden Enden offenes Rohr hineingeschoben, dafs das eine Ende des letzteren hierbei durch den Korkstopfen vorschlossen wurde, während das andere Ende mit einer kurzen Vorlage und weiter mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung stand. Durch die enge Glasröhre wurde nun ein trockener Luftstrom geleitet und in demselben die mit einem Luftbad umgebene Verbindung eine Stunde lang in einer Temperatur von 150° gehalten.

Nur auf diese Weise gelingt es, jede Spur von eingemengtem Phosphoroxychlorid, welches sehr hartnäckig an der Verbindung haftet, zu entfernen. Wird letztere Vorsichtsmafsregel versäumt, so ergiebt die Analyse stets einen zu hohen Phosphor- und zu niedrigen Chlorgehalt. Hierauf wurde das Rohr mit der Verbindung rasch vor der Lampe zugeschmolzen, gewogen und die Auflösung der Substanz in ganz ähnlicher Weise vollzogen, wie bei der Zinnverbindung. So leicht die Magnesiumverbindung Wasser aus der Luft anzieht, wenn sie letzterer eine hinreichende Oberfläche darbietet, so schwierig erfolgt das vollständige Zerfliefsen, wenn sie in einem Gläschen sich befindet, dessen Oeffnung unter Wasser taucht, und man ist dabei stets in Gefahr, dafs während der Länge der Zeit, die zum Abwarten erforderlich ist, etwas Salzsäure verdunstet.

5,229 Grm. der Verbindung wurden in 500 CC. Wasser gelöst. Von der Lösung wurden 100 CC. zur Bestimmung des Magnesiums durch Salmiak, Ammoniak und phosphorsaures Ammoniumoxyd, 100 CC. zur Bestimmung des Phosphors durch Salmiak, Ammoniak und Bittersalz, 76 CC. zur Bestimmung des Chlors durch Silbersolution und Salpetersäure verwandt. Hierbei wurden erhalten 0,4465 2 MgO, PO_5, enthaltend 0,0965 Grm. Mg, entsprechend 9,22 pC.; 0,47425 Grm. 2 MgO, PO_5, enthaltend 0,1324 Grm. P, entsprechend 12,66 pC.; und 2,27545 Grm. AgCl, enthaltend 0,5624 Grm. Cl, welche, da in 76 CC. Lösung 0,7948 Grm. Substanz enthalten waren, 70,76 pC. entsprechen. Diese Analyse führt zu der Formel

$$2\ MgCl + PO_2Cl_3,$$

wie folgende Uebersicht darthut :

	berechnet	gefunden
2 Mg	9,65	9,22
P	12,47	12,66
5 Cl	71,42	70,76
2 O	6,46	—
	100,00.	

Zur Controle dieser Analyse wurde auszumitteln gesucht, wie viel Phosphoroxychlorid von einer bestimmten Menge Chlormagnesium aufgenommen wird. Es wurden hierbei 2,88 Grm. PO_2Cl_3 auf 1,85 Grm. MgCl gefunden. Zufolge der obigen Formel hätten 2,99 Grm. aufgenommen werden müssen. Bei der Unsicherheit, welche die Abwägung von so sehr wasseranziehenden Substanzen, wie das Chlormagnesium, stets begleitet, konnte ein genaueres Resultat nicht erwartet werden, überdiefs reicht dasselbe vollkommen hin, um die Richtigkeit der obigen Formel zu bestätigen, denn es berechnet sich daraus auf 1 Atom PO_2Cl_3 2,07 At. MgCl.

Destillirt man Phosphoroxychlorid mit *Chlorzink* und läfst man das Uebergegangene stets wieder auf das ge-

schmolzene Chlormetall zurückfliefsen, so scheiden sich nach und nach in der abgekühlten Vorlage weifse Krystalle in rhombischen Tafeln ab, welche ebenfalls erhalten werden, wenn man die Dämpfe von Phosphoroxychlorid über geschmolzenes Chlorzink, welches jedoch nicht bis zu seinem Siedepunkt erhitzt worden ist, hinstreichen und sich sodann in einer Vorlage verdichten läfst. Die Bildung dieser Krystalle geht jedoch nur sehr schwierig von statten. Die Menge der bei dem zuletzt erwähnten Versuch erhaltenen war zu gering, um zu einer Analyse dienen zu können; sie blieben übrigens, nachdem das ihnen anhaftende Phosphoroxychlorid bei einer zuletzt bis zu 150° gesteigerten Temperatur entfernt worden war, beim Erhitzen bis zu 200° unverändert; bei Einwirkung einer Spiritusflamme entwich jedoch, unter Zerstörung der Krystallgestalt, Phosphoroxychlorid, während Chlorzink zurückblieb, woraus sich wohl schliefsen läfst, dafs sie wirklich eine chemische Verbindung von Phosphoroxychlorid mit Chlorzink waren. Das Chlorzink, über welches Dämpfe von Phosphoroxychlorid längere Zeit hinweggegangen sind, zeigt nach dem Erstarren eine veränderte Beschaffenheit, es bildet nicht mehr krystallinisch-strahlige Massen, sondern hat eine ganz gleichmäfsige und opalartige Beschaffenheit. Um zu prüfen, ob dasselbe vielleicht eine gröfsere Menge einer Verbindung enthalte, welche erst in höherer Temperatur siede, wurde es in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase übergefüllt und daraus unter Beobachtung der zur Abhaltung der Feuchtigkeit der Luft erforderlichen Vorsichtsmafsregeln in Vorlagen überdestillirt. Das Destillat erschien jedoch ganz wie reines Chlorzink und die Analyse wies dasselbe auch als solches nach; denn aus 1,0885 Grm. desselben erhielt man nach dem Auflösen in Wasser 2,2955 Grm. AgCl, enthaltend 0,5675 Grm. = 52,14 pC. Cl, und aus 1,252 Grm. 2,638 Grm. AgCl, enthaltend 0,6521 = 52,08 pC. Cl.

Die von der erstgenannten Chlorsilbermenge abfiltrirte Flüssigkeit ergab nach dem Entfernen des überschüssigen Silbers mit Salzsäure und Zumischen von überschüssigem Ammoniak und von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium (um etwa vorhandene Phosphorsäure in Lösung zu behalten) und Behandeln des Schwefelzinks in der gewöhnlichen Weise 0,6580 Grm. Zinkoxyd, 0,5280 Grm. = 48,50 pC. Zink enthaltend. Da aber das Chlorzink 52,12 pC. Chlor und 47,88 pC. Zink enthält, so war die analysirte Substanz reines Chlorzink.

Wird Chlorzink, mit Phosphoroxychlorid in ein Glasrohr eingeschmolzen, einer Temperatur von nahe an 100° ausgesetzt, so beobachtet man selbst nach Monaten keine Veränderung.

Auf *Chlorkupfer* ist Phosphoroxychlorid ganz ohne Wirkung. Wenn ein Gemenge beider in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis 150° erhitzt worden ist, ja selbst wenn es monatelang in einer in der Nähe von 100° liegenden Temperatur verweilt hat, destillirt beim nachherigen Erhitzen reines Phosphoroxychlorid über und Chlorkupfer bleibt zurück. Kein anderes Resultat wurde erhalten, als man den Dampf von Phosphoroxychlorid über Chlorkupfer leitete, welches in einer etwa 10″ langen Schicht in einer Glasröhre bis zu der Temperatur erhitzt wurde, dafs es beinahe anfing Chlorgas zu entwickeln.

Pulverisirtes *Quecksilberchlorid* dagegen bedeckt sich mit klaren farblosen Krystallen, wenn es längere Zeit mit Phosphoroxychlorid in verschlossenen Röhren in der Nähe von 100° verweilt, Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorbaryum verwandeln sich in gallertartige Massen, woraus sich schliefsen läfst, dafs auch diese Chlormetalle sich mit dem Phosphoroxychlorid chemisch verbinden können.

In ganz anderem Verhältnifs steht das Phosphoroxychlorid zu den Metalloxyden, denn mit diesen vereinigt es sich nicht

wie Phosphorsäure, sondern es zersetzt sich damit so, dafs phosphorsaures Metalloxyd und Chlormetall entstehen. Daraus folgt nun, *dafs man das Phosphoroxychlorid unmöglich als eine Phosphorsäure betrachten kann, in welcher Sauerstoff durch Chlor vertreten ist.* Dagegen stimmt dasselbe durch seine Fähigkeit, mit Chlormetallen Verbindungen einzugehen, mit den übrigen electronegativen Chloriden (Zweifach-Chlorschwefel, Fünffach-Chlorphosphor) vollkommen überein. Namentlich besitzt das Phosphoroxychlorid mit dem Fünffach-Chlorphosphor grofse Aehnlichkeit, denn der chemische Character einer Substanz wird doch hauptsächlich aus ihrem Streben, Verbindungen einzugehen, erkannt. Beide Phosphorverbindungen vereinigen sich nämlich mit Zweifach-Chlorzinn zu vollkommen analog zusammengesetzten Substanzen ($2\,SnCl_2 + PCl_5$, und $2\,SnCl_2 + PO_2Cl_3$), und beide können das Zweifach-Chlorzinn der Verbindung mit Zweifach-Chlorschwefel entziehen und letzteren in Freiheit setzen. Hierzu kommt nun noch, dafs das Phosphoroxychlorid bisher aus der Phosphorsäure durch Substituirung von Sauerstoff durch Chlor nicht dargestellt werden konnte, während es sich leicht bildet, wenn der Fünffach-Chlorphosphor einen Theil des Chlors gegen Sauerstoff auswechselt, wie unter Umständen dabei, wenn dieselbe Auswechselung noch weiter fortgesetzt werden kann, Phosphorsäure entsteht ($2\,HO + PCl_5 = 2\,HCl + PO_2Cl_3$; $5\,HO + PCl_5 = 5\,HCl + PO_5$). Ist nun aber das Phosphoroxychlorid in der That kein Substitutionsderivat der Phosphorsäure, sondern so zu sagen Fünffach-Chlorphosphor, in welchem 2 Cl durch 2 O vertreten worden, so ist auch klar, dafs bei seiner Bildung der eintretende Sauerstoff dieselbe Stelle einnehmen mufs, welche vorher das austretende Chlor inne hatte, also nicht zur Bildung eines neuen Radicals verwendet wird, sondern in Gemeinschaft mit dem zurückgebliebenen Chlor dem electropositiven Phosphor gegen-

über die Rolle des electronegativen Bestandtheils übernimmt. Die Formel für das Phosphoroxychlorid mufs daher $P + \left\{\begin{matrix} O_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right.$ sein. Diese Betrachtungsweise stellt sich in jeder Beziehung als eine consequente Anwendung des Substitutionsgesetzes heraus. Wollte man dagegen das Phosphoroxychlorid als eine Verbindung von dem Radical PO_2 mit Cl_3 oder in ähnlicher Weise betrachten, so müfste man defshalb im Fünffach-Chlorphosphor das Radical PCl_2 in Verbindung mit Cl_3 annehmen, eine Auffassung, welche selbst mit dem Systeme Gerhardt's schwer zu vereinigen sein möchte.

Ein Theil der bisher geschilderten Versuche war in der Absicht angestellt worden, zu prüfen, ob dadurch nicht eine Regeneration von PCl_5 aus PO_2Cl_3 bewirkt werden könne. Nachdem sich gezeigt hatte, dafs eine solche nicht eintrete, wurde die Einwirkung des PO_2Cl_3 auf Chromoxychlorid CrO_2Cl studirt. Es wurde von dieser Substanz eine Portion, nachdem sie durch wiederholte Destillation von eingemengtem Chlor befreit war, mit Phosphoroxychlorid, welches bis zum Sieden erhitzt war, gemengt, sodann das Gemenge, um es von aller etwa beigemengten Phosphorsäure zu befreien, in Röhren destillirt und darin eingeschmolzen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt unter solchen Umständen eine Einwirkung, in Folge deren ein fester schwarzer Körper sich abscheidet. Die Röhren wurden in einer Büchse des Beindorf'schen Apparates, mit Sand umgeben, nahe bis 100° erhitzt. Die Ausscheidung des festen Körpers nahm immer mehr zu, bis zuletzt die ganze Masse fest war und der leere Raum darüber intensiv gelb gefärbt erschien. Beim Oeffnen der Röhren entwickelte sich eine grofse Menge Chlor, welches von Wasser und von Kali vollständig absorbirt wurde und also keinen Sauerstoff beigemengt enthielt. Das Röhrchen wurde, nachdem das Chlorgas entwichen, im Luft-

bade, nach Anbringung einer Vorlage und jenseits derselben eines Chlorcalciumrohrs, nach und nach bis auf 170° erhitzt. Es ging dabei in die Vorlage reines CrO_2Cl über, welches auch an Wasser keine Phosphorverbindung abgab. Es wurde sodann das Röhrchen auch am anderen Ende geöffnet und, während es im Luftbade bis 150° erhitzt wurde, unter Anfügung einer Vorlage trockene Luft durch dasselbe hindurch geleitet, und dieses, nachdem in einer neu angefügten Vorlage sich kein CrO_2Cl mehr zeigte, noch zwei Stunden lang fortgesetzt, um jede Spur eingemengtes CrO_2Cl zu entfernen. Im Röhrchen befand sich alsdann eine schwarze, glänzende, spröde Masse mit muscheligem Bruch, welche ein dunkelbraunes Pulver gab. Im Wasser zerfiel dieselbe rasch, wobei sich Chromsäure und Anderthalb-Chlorchrom auflösten und ein grüner, chlorfreier Rückstand von phosphorsaurem Chromoxyd blieb.

Zur Bestimmung der Chromsäure nach der Methode von Bunsen durch Erhitzen mit Salzsäure, Einleiten des entwickelten Chlors in Jodkaliumlösung und volumetrische Ausmittelung der abgeschiedenen Jodmenge, wurden 0,70235 Grm. der Verbindung abgewogen. Die Jodlösung enthielt 0,0023194 Grm. J im Bürettengrad; eine Mafsflasche voll schwefliger Säure erforderte 46,75 Bürettengrade zur Oxydation; eine solche war mehr als hinreichend, um das frei gemachte Jod aufzunehmen, und ihr Ueberschufs erforderte noch 29,25 Bürettengrade zur Oxydation. Hieraus berechnet sich die Chromsäure zu 0,01079 Grm. = 1,54 pC.

Zur Controle wurden 0,4750 Grm. der Substanz mit oxalsaurem Ammoniumoxyd und Schwefelsäure behandelt, wobei 0,008 Grm. Kohlensäure entwichen, entsprechend 0,00616 Grm. = 1,30 pC. Chromsäure.

Zur Bestimmung des Chlors wurden bei einem Versuche 0,26475, bei einem anderen 0,26175 Grm. der Substanz in

mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetztem Wasser gelöst, die Lösung nach dem Abfiltriren vom phosphorsauren Chromoxyd und Chromoxyd mit Salpetersäure stark angesäuert und mit Silbersolution gefällt. Im ersten Falle wurden 0,3135 Grm. AgCl, entsprechend 0,0775 Grm. oder 29,27 pC. Cl, im anderen Falle 0,3075 Grm. AgCl, entsprechend 0,0760 Grm. oder 29,03 pC. Cl erhalten. Aus 29,15 pC. Cl, dem Mittel dieser beiden Bestimmungen, ergab sich ein Gehalt an Anderthalb-Chlorchrom in der Verbindung von 43,76 pC.

Auch die Phosphorsäure wurde auf zwei verschiedene Weisen bestimmt. In der von den genannten 0,3075 Grm. AgCl abfiltrirten Flüssigkeit nämlich wurde nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure die Phosphorsäure durch Ammoniak und Bittersalz bestimmt. Der bei derselben Analyse erhaltene, aus Phosphorsäure und Chromoxyd bestehende Rückstand wurde mit Salpeter und Soda geschmolzen und in der Lösung die Phosphorsäure in gleicher Weise ausgemittelt. Die erste Lösung lieferte 0,0070, die zweite 0,13475, zusammen 0,14175 Grm. 2 MgO, PO_5, wonach sich die Phosphorsäure zu 34,64 pC. berechnet.

Aufserdem wurden 0,61675 Grm. der Substanz sofort mit Salpeter und Soda geschmolzen und ganz wie im letzteren Falle behandelt, und dabei 0,3355 Grm. 2 MgO, PO_5, entsprechend 0,2146 Grm. = 34,80 pC. Phosphorsäure, gefunden.

Das Chromoxyd wurde aus dem Verlust zu 20,10 pC. berechnet.

Der geringe Gehalt an Chromsäure rührt in dieser Substanz unstreitig daher, dafs es bei aller Vorsicht nicht gelang, die Oxychloride beim Einschmelzen in das Glas vollkommen vor Wasseranziehung aus der Luft zu bewahren, wefswegen auch zu erwarten stand, dafs ein Theil der Phos-

phorsäure aus derselben Quelle stammen würde. Sieht man daher von der Chromsäure ganz ab, so läfst sich die Einwirkung der beiden Oxychloride auf einander durch folgende Formel veranschaulichen :

$$5 PO_2Cl_3 + 12 CrO_2Cl = 18 Cl + 5 PO_5 + 3 Cr_2O_3 + 3 Cr_2Cl_3,$$

wie die nachstehende Zusammenstellung beweist :

	berechnet	gefunden
Cr_2Cl_3	44,96	44,39
Cr_2O_3	21,76	20,38
PO_5	33,28	35,23.

Fünffach-Chlorphosphor entsteht also auch bei diesem Versuche nicht, allein der dabei stattgehabte Procefs ist nicht blofs dadurch merkwürdig, dafs Chlor (aus der Phosphorverbindung) durch Sauerstoff ausgetrieben wird, sondern er erschwert auch die Annahme von sauerstoffhaltigen Radicalen in den beiden Oxychloriden sehr. Denn wenn damit auch das Entweichen des Chlors aus der Phosphorverbindung und die Entstehung von Phosphorsäure möglicherweise vereinbart werden können, so ist es dafür desto schwerer, zu verstehen. warum der Sauerstoff aus dem Radical CrO_2 austritt, um in eine neue Verbindung (Phosphorsäure) als electronegativer Bestandtheil einzutreten. Wenn man dagegen die Verbindungen nach der oben angegebenen Auffassungsweise als $P + \begin{Bmatrix} O_2 \\ Cl_3 \end{Bmatrix}$ und $Cr + \begin{Bmatrix} O_2 \\ Cl \end{Bmatrix}$ betrachtet, und in Erwägung zieht, dafs die Chromsäure grofse Neigung hat, Sauerstoff abzugeben und (nicht in „Chromyl“ = CrO_2, sondern) in Chromoxyd überzugehen, so dürfte es wenig wahrscheinlich sein, dafs der in Rede stehenden Reaction eine andere Ursache zum Grunde liegt, als eine Ausscheidung von Chlor und electronegativem Sauerstoff aus der Chromverbindung (unter Entstehung von Cr_2O_3 und Cr_2Cl_3) und darauf folgende Einwirkung des Sauerstoffs auf die Phosphorverbin-

dung, wodurch aller vorher ausgeschiedene Sauerstoff an die Stelle von frei werdendem Chlor tritt.

Obwohl es mir dem Vorstehenden zufolge bisher nicht gelungen, den Sauerstoff im Phosphoroxychlorid wieder zu entfernen und durch Chlor zu ersetzen, so folgt daraus doch keineswegs, dafs solches unmöglich ist, und ich erachte es der Mühe werth, zur Lösung dieser Aufgabe noch weitere Versuche anzustellen.

Würde es gelingen, aus dem Phosphoroxychlorid das von Gerhardt darin angenommene sauerstoffhaltige Radical zu isoliren, so würden die Ansichten über die Constitution des ersteren über allen Zweifel erhoben werden können.

Versuche, welche ich angestellt habe, um wo möglich dieses Ziel zu erreichen, sind jedoch nicht von Erfolg begleitet gewesen, sondern haben im Gegentheil die Wahrscheinlichkeit vermehrt, dafs in dem Phosphoroxychlorid, gleich wie in den Verbindungen des Phosphors mit Chlor, nur Phosphor den electropositiven Bestandtheil bildet.

Es wurde nämlich Zink mit Phosphoroxychlorid in ein Glasrohr eingeschmolzen, worauf sehr bald eine Reaction begann, in Folge welcher auf dem Zink sich Phosphor absetzte. Das Röhrchen wurde mehrere Wochen lang stets in einer Temperatur in der Nähe von 100° gehalten. Die Abscheidung von Phosphor nahm zu, jedoch hörte sie später auf, weil der Phosphor das Zink so dicht überzogen hatte, dafs es nicht mehr mit dem noch unveränderten Phosphoroxychlorid in Berührung kommen konnte. Unter dem noch unzersetzten Phosphoroxychlorid befand sich eine schwerere, ölige, nicht mit jenem sich mischende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrte. Beim Oeffnen des Rohres entwickelte sich kein Gas. Zwischen 100° und 130° destillirte das unzersetzte Phosphoroxychlorid ab. Es wurde sodann, nachdem das Röhrchen am anderen Ende geöffnet war, Kohlensäure

hindurchgeleitet; und der Inhalt des Röhrchens im Strome derselben eine Stunde lang in der Temperatur von 150° gehalten. Es destillirte während dieser Zeit nicht die geringste Menge PO_2Cl_3 in eine angefügte Vorlage über. Hierauf wurde der Inhalt des Rohres, der doch noch durch den Geruch Spuren von Phosphoroxychlorid anzeigte, mit Wasser behandelt, welches den gröſsten Theil davon auflöste. Das Waschen mit Wasser wurde so lange fortgesetzt, bis Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in dem Waschwasser keinen Niederschlag mehr hervorbrachte. Hierauf wurde der Rückstand mit Salmiakgeist behandelt. In dieser Lösung erzeugte Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium einen ziemlich starken Niederschlag, ein Beweis von gebildetem Zinkoxyd. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen erhitzt, wobei Phosphor, erkennbar an allen Eigenschaften, sublimirte. Die wässerige Lösung wurde analysirt; sie enthielt reines Chlorzink.

Das Zink hatte sich also mit dem Phosphoroxychlorid in Chlorzink, Zinkoxyd und Phosphor zersetzt.

Erhitzt man Dreifach-Chlorphosphor mit Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre in der Nähe von 100°, so beginnt bald eine Abscheidung von Phosphor, welche sich stets vermehrt. Die vollständige Zersetzung erfordert jedoch sehr lange Zeit, weil das Zink mit dem Phosphor und dem entstandenen Chlorzink zu einer cohärenten Masse zusammenbackt, welche selbst im Verlauf mehrerer Monate kaum ein Fortschreiten der Zersetzung beobachten läſst.

Wird ein Gemenge von Fünffach-Chlorphosphor mit Zink in gleicher Weise behandelt, so verschwindet ersterer nach längerer Zeit vollständig und es bleibt ein Gemenge von Phosphor, Phosphorzink und Chlorzink zurück.

Ich übersehe nicht, daſs diese Versuche keinen durchaus entscheidenden Beweis dafür liefern, daſs das Radical im

Phosphoroxychlorid nicht PO_3 sei, denn man könnte behaupten, dafs bei Zersetzungen so energischer Art, wie die angegebenen, das Zink wohl auch nach der vorhergegangenen Zersetzung in ZnCl und PO_2 eine weitere Einwirkung auf letzteres Radical ausgeübt und dadurch den Phosphor in Freiheit gesetzt habe. Allein da die Abscheidung von Phosphor gleich zu Anfang des Processes und ohne Mithülfe von Wärme beginnt, so würde eine solche Auffassungsweise sich doch von der Wahrscheinlichkeit ziemlich weit entfernen.

Es dürfte überhaupt in Folge der beschriebenen Versuche die Annahme, dafs weder im Phosphoroxychlorid noch in dem Chromoxychlorid sauerstoffhaltige Radicale enthalten, sondern dafs dieselben vielmehr Substitutionsproducte von Chlorverbindungen sind, in welchen ein Theil Chlor durch Sauerstoff ersetzt ist, eine Stütze finden, welche durch den Einwand, dafs Dreifach-Chlorchrom bis jetzt nicht hat dargestellt werden können, so lange schwerlich geschwächt werden möchte, als die Nichtexistenz desselben nicht vollkommen exact bewiesen worden ist.

An die vorstehenden Untersuchungen reiht sich zunächst die Frage an, ob die sauerstoffhaltigen Chlorverbindungen, welche aus den sogenannten einbasischen organischen Säuren dargestellt werden können, z. B. die Verbindung $C_{14}H_5O_2Cl$, welche bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Benzoësäurehydrat entsteht, ferner die Acetylverbindung $C_4H_3O_2Cl$, welche Phosphoroxychlorid aus trockenem essigsaurem Kali erzeugt, u. a. die im Vorstehenden behandelten Beziehungen des Phosphoroxychlorids theilen.

Ueber die Benzoylverbindung habe ich bereits einige Versuche begonnen. Chloraluminium löst sich in derselben beim Erwärmen leicht auf, und nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse, deren Zusammensetzung jedoch noch nicht ausgemittelt worden ist. Mit

Zweifach-Chlorzinn, dagegen scheint die Benzoylverbindung sich zu zersetzen. Werden beide, in ein Glasrohr eingeschmolzen, erhitzt, so beginnt bei 140° ein schwarzer Niederschlag die Wände des Gefäfses zu überziehen, welcher jedoch nach 48 stündigem Verweilen in einer Temperatur von 200° noch so unbedeutend ist, dafs er eine Untersuchung seiner Natur nicht zuläfst; in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien ist er unlöslich. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wies sich als ein unverändertes Gemenge der beiden angewandten Chloride aus. Chlormagnesium verändert sich nach mehrtägigem Verweilen in der Benzoylverbindung in der Nähe von 100° nicht, und auf Chlorkupfer und Chlorzink ist letztere selbst während Monaten ohne Einflufs.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Royal College of Chemistry in London;

von *A. W. Hofmann.*

I. Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf Naphthalamin;

von *William H. Perkin.*

Cahours und Cloëz haben bei ihren Versuchen über das Naphthalamin bereits beobachtet, dafs sich dieser Körper, wie das Anilin, mit dem Chlorcyan verbindet, und das chlorwasserstoffsaure Salz einer neuen Base bildet; sie haben diesen Gegenstand jedoch nicht weiter untersucht, und da es interessant war, zu wissen, ob die neue Base Zersetzungsproducte liefern würde, ähnlich denen, welche aus dem Anilin

entstehen, so habe ich auf den Wunsch des Herrn Dr. Hofmann diese Reaction einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Darstellung des Naphthalamins. — Man bereitet das Naphthalamin am besten durch Destillation der Nitronaphthase mit Eisen und Essigsäure nach dem von Béchamp modificirten Zinin'schen Verfahren. Diese Methode liefert die Base in beträchtlicher Menge, aber in einem unreinen Zustand. Um sie zu reinigen, mufs man sie in Chlorwasserstoffsäure und Wasser auflösen und filtriren, damit alle unlöslichen Beimengungen getrennt werden. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann bis zur Trockenheit verdampft und mit gebranntem Kalk destillirt; auf diese Weise erhält man die Base beinahe rein und völlig frei von Wasser.

Darstellung von Menaphthalamin. — Bei der Einwirkung des Chlorcyans auf das Naphthalamin hielt ich genau dasselbe Verfahren ein, welches Dr. Hofmann bei der Darstellung des Melanilins angewendet hatte. Eine Reihe von Glasröhren wurden mit der Base gefüllt, und das Chlorcyan vermittelst eines Aspirators durch das Alkaloïd gezogen. Es ist aber nothwendig, gleich von Anfang an zu erhitzen, da Naphthalamin bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper ist.

Wenn das Gas mit dem geschmolzenen wasserfreien Naphthalamin zusammentrifft, so wird alsbald eine chemische Wirkung bemerklich. Es wird Wärme frei und die Flüssigkeit verdickt sich, wodurch dem Gas der freie Durchzug erschwert wird. Um die Einwirkung vollständig zu machen, mufs man die Masse sorgfältig erhitzen, um sie beständig im Flufs zu erhalten.

Nach dem Erkalten findet man, dafs das Naphthalamin in eine schwarze, harzige Masse verwandelt worden ist, welche zum grofsen Theil aus dem chlorwasserstoffsauren Salze einer neuen Base besteht, die ich Menaphthalamin nennen will.

Kocht man diese Masse in einer reichlichen Menge Wasser, so löst sie sich beinahe vollständig auf. Setzt man Kali oder Ammoniak zu der filtrirten Flüssigkeit, so bildet sich ein weifser Niederschlag. Durch Waschen mit Wasser von dem Chlorkalium oder Salmiak befreit und einmal oder zweimal aus Weingeist krystallisirt, erhält man den neuen Körper in kleinen weifsen Nadeln.

Bei 100° C. getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt lieferte die Base die folgenden Zahlen:

I. 0,249 Grm. Menaphthalamin gaben 0,7385 Grm. Kohlensäure und 0,1275 Grm. Wasser.

II. 0,2840 Grm. Menaphthalamin gaben 0,8425 Grm. Kohlensäure und 0,1410 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.
Kohlenstoff	80,88	80,9
Wasserstoff	5,60	5,5.

Zwei Analysen des Platinsalzes ergaben im Durchschnitt 19,065 pC. Platin.

Aequivalent aus dem Platinsalz abgeleitet: 311,24

Theoretisches Aequiv. 311,00

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$C_{42}H_{17}N_3,$$

welcher die folgenden Werthe entsprechen:

		Theorie		Durchschnitt
42 Aeq.	Kohlenstoff	252,0	81,0	80,89
17 „	Wasserstoff	17,0	5,4	5,55
3 „	Stickstoff	42,0	13,6	—
		311,0	100,0	

Man sieht hieraus, dafs die Bildung des Menaphthalamins der des Melanilins und des Metoluidins völlig analog ist.

2 Aeq. Naphthalamin und 1 Aeq. Chlorcyan geben 1 Aeq. chlorwasserstoffsaures Menaphthalamin.

$$\underbrace{2\,C_{20}H_9N}_{\text{Naphthalamin}} + \underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan}} = \underbrace{C_{42}H_{18}N_3,\ HCl}_{\text{chlorwasserstoffs. Menaphthalamin.}}$$

Eigenschaften des Menaphthalamins. — Die reine Base krystallisirt in kleinen weifsen Nadeln, welche sich färben, wenn sie der Luft ausgesetzt werden.

Das Menaphthalamin ist geruchlos und besitzt einen bitteren Geschmack. Es schmilzt bei etwa 200° C. zu einem durchsichtigen, etwas gelblichen Oel und zersetzt sich bei 260° C., wobei reines Naphthalamin überdestillirt und eine braune Masse in der Retorte zurückbleibt. In der analogen Umbildung des Melanilins hatte der Rückstand die Formel:

$$C_{54}H_{25}N_7$$

und läfst sich als eine Verbindung von Anilinmellon mit 3 Aeq. Anilin betrachten:

$$C_6N_4(C_{12}H_4) = C_{18}H_4N_4$$

$$C_{54}H_{25}N_7 = C_{18}H_4N_4 + 3\,C_{12}H_7N.$$

Es ist wahrscheinlich, dafs der Menaphthalaminrückstand eine analoge Zusammensetzung hat. Das Menaphthalamin ist beinahe unlöslich in Wasser und nur wenig löslich in Weingeist und Aether. Es bläut rothes Lackmuspapier. Chromsäure wirkt nur langsam darauf ein.

Verbindungen des Menaphthalamins. — Diese Base bildet mit allen Säuren Salze, von denen viele amorph oder sehr wenig krystallinisch sind. Sie lösen sich alle nur mit Schwierigkeit in Wasser auf.

Die Salze lassen Lackmuspapier unverändert; sie werden durch Säuren und Salzlösungen niedergeschlagen. Kali und Ammoniak zersetzen sie, und die Base scheidet sich in der Gestalt eines reinen weifsen Pulvers ab.

Chlorwasserstoffsaures Menaphthalamin. — Dieses Salz ist eine weifse, amorphe Verbindung, welche sich schwach

röthet, wenn sie der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Sie ist mäfsig löslich in Wasser und sehr löslich in Weingeist und Aether. Erhitzt man sie, so zersetzt sie sich, chlorwasserstoffsaures Naphthalamin sublimirt, wobei ein schwarzer Rückstand in der Retorte zurückbleibt.

Eine Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure ergab folgendes Resultat:

0,4482 Grm. chlorwasserstoffsaures Naphthalamin,
0,682 „ Chlorsilber; 10,44 pC. Chlorwasserstoffsäure entsprechend.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_{42}H_{17}N_2,\ HCl,$$

welcher die folgenden Werthe entsprechen:

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Menaphthalamin	311,0	89,6	—
1 „	Chlorwasserstoffsäure	36,5	10,4	10,44
		347,5	100,0	

Schwefelsaures Menaphthalamin. — Dieses Salz erhält man am besten, wenn man das Menaphthalamin mit Schwefelsäure neutralisirt. Es ist ein weifses, völlig amorphes Salz, das nur mäfsig löslich ist in Weingeist und Aether, und durch Verdampfen wieder in der Form eines weifsen Pulvers daraus niedergeschlagen wird.

Salpetersaures Menaphthalamin. — Dieses Salz, welches das schönste von allen Menaphthalaminsalzen ist, erhält man, wenn man das Menaphthalamin mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt. Aus der Lösung scheidet sich das salpetersaure Salz in kleinen, weifsen Prismen aus, die beinahe unlöslich in kaltem Wasser, aber sehr löslich in Weingeist und Aether sind.

Phosphorsaures Menaphthalamin. — Es ist ein weifses, krystallinisches Salz, sehr löslich in Weingeist und Aether.

Zweifach-oxalsaures Menaphthalamin. — Dieses Salz erhält man durch Kochen des Menaphthalamins mit einem Uebermafs von Oxalsäure. Aus dieser Lösung krystallisirt es in kleinen Büscheln von weifsen Nadeln, welche schwer löslich im Wasser, aber mäfsig löslich in Weingeist und Aether sind.

Bromwasserstoffsaures und jodwasserstoffsaures Menaphthalamin. — Diese Salze sind krystallinisch und sehr löslich in Weingeist.

Menaphthalamin-Platinchlorid. — Man erhält dieses Salz am besten, wenn man eine alkoholische Lösung von Platinchlorid mit einer warmen alkoholischen Lösung von chlorwasserstoffsaurem Menaphthalamin mischt; es scheiden sich alsdann kleine, gelbe, krystallinische Schuppen aus. Wendet man wässerige Lösungen an, so schlägt es sich sogleich als ein amorphes Pulver nieder, welches beinahe weifs ist und bald eine grüne Farbe annimmt.

Zwei Bestimmungen des Platins ergaben die folgenden Zahlen :

I. 0,229 Grm. des Salzes gaben 0,0435 Platin.

II. 0,19975 Grm. gaben 0,03775 Platin.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Procente des Platins im Platinsalz	19,08	19,045	19,09.

Goldchlorid giebt mit Menaphthalaminsalzen einen blauen Niederschlag.

Metamorphosen des Menaphthalamins. — Wird das Menaphthalamin der Einwirkung verschiedener Agentien ausgesetzt, so erleidet es eine Reihe von Umbildungen, von denen ich viele noch nicht zu untersuchen im Stande war.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Menaphthalamin. — Bringt man rauchende Schwefelsäure in Berührung mit dem Menaphthalamin, so wird es breiartig, in Folge der Bildung

des schwefelsauren Salzes. Erhitzt man aber die Mischung gelinde, so wird sie wieder völlig flüssig. Verdünnt man diese Flüssigkeit mit Wasser und behandelt sie mit kohlensaurem Bleioxyd, so erzeugt sich ein lösliches Bleisalz mit einer neuen Säure, das theilweise zersetzt wird, so oft man es verdampft.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung des Bleisalzes, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, in der das Blei als Schwefelblei niedergeschlagen wird. Verdampft man diese Lösung, so wird die neue Säure in einen löslichen alkalinischen Körper und einen unlöslichen neutralen zersetzt.

Einwirkung der rauchenden Salpetersäure. — Diese Säure wirkt heftig auf das Menaphthalamin und erzeugt eine Reihe von Substitutionsproducten.

Chlor, *Jod* und *Brom* scheinen neutrale Verbindungen zu bilden.

Einwirkung des Cyans auf das Menaphthalamin. — Wenn man Cyangas durch eine weingeistige oder ätherische Lösung von Menaphthalamin leitet, so wird sie zuerst gelb und dann roth, ohne selbst nach längerem Stehen einen Niederschlag zu liefern. Suspendirt man aber eine Quantität Menaphthalamin in Aether und leitet Cyan hindurch, so löst sich alles auf und die Flüssigkeit scheidet nach einiger Zeit einen schwach krystallinischen Körper von dunkelgelber Farbe aus, welcher durch Waschen mit Aether gereinigt werden kann.

Die Verbrennung einer bei 100° C. getrockneten Probe ergab folgende Resultate :

I. 0,274 Grm. der neuen Substanz gaben 0,764 Grm. Kohlensäure und 0,1292 Grm. Wasser,

welche zu folgenden Procenten führen :

Kohlenstoff	76,00
Wasserstoff	4,71.

Diese lassen sich in folgende Formel

$C_{46}H_{17}N_5$

übersetzen, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt:

	Theorie		Versuch
46 Aeq. Kohlenstoff	276,0	76,0	76,0
17 Aeq. Wasserstoff	17,0	4,69	4,71
5 Aeq. Stickstoff	70,0	19,31	
	363,0	100,00	

Dieser Körper ist demnach wie das Dicymelanilin durch die Verbindung von 2 Aeq. Cyan mit 1 Aeq. Menaphthalamin entstanden.

$$\underbrace{C_{42}H_{17}N_3}_{\text{Menaphthalamin}} + \underbrace{2\,C_2N}_{\text{Cyan}} = \underbrace{C_{46}H_{17}N_5}_{\text{neue Verbindung.}}$$

Dicymenaphthalamin (welchen Namen ich für diese Verbindung vorschlage) ist ein schwach gelber Körper, welcher mit Schwierigkeit krystallisirt. Es ist mäfsig löslich in Weingeist und Aether, aber unlöslich in Wasser.

Das Dicymenaphthalamin ist eine Base, allein eine sehr unbeständige. Sie ist leicht löslich in verdünnten Säuren und kann durch Ammoniak wieder niedergeschlagen werden, wenn man dasselbe sogleich nach der Auflösung zusetzt. Aber wie das Cyanilin und Dicymelanilin kann diese Base nicht in saurer Lösung bleiben, ohne eine völlige Zersetzung zu erleiden. Löst man sie in Chlorwasserstoffsäure auf und läfst die Lösung einige Augenblicke stehen, so wird sie trübe, indem sich eine gelbe Substanz ausscheidet, welche kein chlorwasserstoffsaures Dicymenaphthalamin ist. Das beste Verfahren für die Bereitung dieser neuen Substanz besteht im Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu einer warmen, weingeistigen Lösung von Dicymenaphthalamin. Läfst man die Flüssigkeit stehen, so scheiden sich kleine gelbe Schuppen aus. Die Mutterlauge, die bei der Bereitung dieses Körpers bleibt, enthält immer Ammoniak.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab die folgenden Resultate :

0,212 Grm. gaben 0,590 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

Procente : Kohlenstoff 75,6
Wasserstoff 4,2

welche durch die Formel

$$C_{46}H_{15}N_3O_4$$

ausgedrückt werden können, wie aus der folgenden Vergleichung der theoretischen mit den versuchsweise gewonnenen Werthen klar wird :

		Theorie		Versuch
46 Aeq.	Kohlenstoff	276,0	75,66	75,6
15 „	Wasserstoff	15,0	4,10	4,2
3 „	Stickstoff	42,0	11,50	—
4 „	Sauerstoff	32,0	8,74	—
		365,0	100,00.	

Diese Substanz, die ich Menaphtoximid nennen will, ist dem Melanoximid in ihren Eigenschaften völlig analog.

Ihre Bildung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht :

$$\underbrace{C_{44}H_{17}N_3}_{\text{Dicymenaphthalamin}} + 4\,HO + 2\,HCl = \underbrace{C_{46}H_{15}N_3O_4}_{\text{Menaphtoximid.}} + 2\,NH_4Cl$$

Das Menaphtoximid ist unlöslich in Wasser und sehr wenig löslich in Weingeist und Aether; aus letzterer Flüssigkeit kann es krystallisirt werden, aber immer nur mit Schwierigkeit.

Das Menaphtoximid kann als zweifach-oxalsaures Menaphthalamin minus 4 Aeq. Wasser angesehen werden; eine Ansicht, welche durch den Versuch bestätigt wird. Setzt man nämlich Kali zu dieser Verbindung, so wird Menaphthalamin regenerirt und die Mutterlauge enthält Oxalsäure.

Die Wirkung der Säuren auf das Menaphtoximid ist genau dieselbe, wie bei dem Melanoximid; es wird nämlich in Oxal-

säure und Menaphthalamin verwandelt, indem gleichzeitig ein weifser, neutraler Körper gebildet wird, auf den ich später zurückkommen will.

Einwirkung der Wärme auf das Menaphtoximid. — Erhitzt man Menaphtoximid bis auf 245° C., so schmilzt es; wird die Temperatur bis zu 260° C. erhöht, so zersetzt es sich unter Ausstofsen von weifsen Dämpfen, die einen höchst eigenthümlichen und starken Geruch haben. Diese Einwirkung ist wahrscheinlich derjenigen analog, welche das Melanoximid beim Erhitzen erleidet, und ich glaube, dafs die Substanz, die sich hierbei erzeugt, mit Dr. Hofmann's Anilocyansäure correspondirt, dafs sie in der That die der Cyansäure entsprechende Naphthalin-Verbindung, die Naphthalocyansäure ist; allein ich bin nicht im Stande gewesen, diesen Körper in hinreichender Menge zu gewinnen, um diese Annahme durch Versuche zu begründen. Ich hoffe jedoch, zu der Untersuchung dieses höchst interessanten Körpers so bald als möglich zurückzukehren.

Zum Schlufs sei es mir erlaubt, Herrn Dr. Hofmann für Rath und Beistand bei der Anstellung dieser Versuche meinen besten Dank zu sagen.

II. Ueber die Bildung und einige der Eigenschaften des Cymidins, der organischen Base der Cymolgruppe;

von *John Barlow*, *F. R. S.*,
Hofprediger Ihrer Majestät der Königin von England.

Indem man die Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffreihe, deren niedrigstes Glied das Benzol ist, dem wohlbekannten Reductionsverfahren von Zinin unterwarf, hat man nach und nach fast sämmtliche zugehörige organische Basen

erhalten. Anilin, Toluïdin, Xylidin und Cumidin sind auf diesem Wege dargestellt worden. Anilin wurde im Jahr 1842 von Zinin*) selbst erhalten; das Toluïdin von Muspratt und Hofmann**) (1845), Xylidin von Cahours***) (1850) und das Cumidin endlich von Nicholson †) (1847). Während der zuletzt genannte Chemiker im Laboratorium des Royal College of Chemistry mit dem Cumidin, dem Abkömmling des Cumols, beschäftigt war, unternahm Dr. Noad auf den Vorschlag von Dr. Hofmann die Untersuchung des Cymols in derselben Richtung, indem es wünschenswerth schien, das Verhalten des einzigen noch übrigen Kohlenwasserstoffs dieser Reihe festzustellen und die Reihe der Alkaloïde zu vervollständigen. Bei der Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf Cymol ergab sich's, dafs dieser Kohlenwasserstoff sich etwas verschieden von den andern Gliedern dieser Reihe verhält. Anstatt das Nitroproduct, welches das Zwischenglied von Kohlenwasserstoff und Alkaloïd ist, zu liefern, erlitt das Cymol eine theilweise Oxydation, ein Theil des Kohlenstoffs wurde als Kohlensäure ausgeschieden, während sich gleichzeitig mehrere Säuren bildeten, zu einer Gruppe gehörig, die auf einer niederern Stufe, als das Cymol, in dem Systeme der organischen Verbindungen ihren Platz findet.

Die Untersuchung dieser sehr interessanten Säuren, der Toluyl- und Nitrotoluylsäure, scheint die Aufmerksamkeit des Herrn Noad damals von der Bildung des Substitutions-

---

*) Diese Annalen XLIV, 286; Journal für pract. Chemie, XXXVI, 93.

**) Mem. Chem. Soc. II, 367; diese Annalen LIV, 1.

***) Compt. rend. XXX, 321; diese Annalen LXXVI, 286.

†) On Cumidine, a new organic Base, Reports of Royal College of Chemistry, p. 178; Mem. Chem. Soc., III, 421; diese Annalen LXV, 58; „On some of the products of the Decomposition of Nitrotoluylic Acid.“ Phil. Trans. CXXXXIV, 193.

productes des Cymols abgelenkt zu haben; später nochmals zu demselben Gegenstande zurückkehrend, hat er auch diefsmal der gedachten Verbindung nur geringe Beachtung geschenkt, um die Untersuchung der sauren Producte zu vollenden, welche ihm bereits so schöne Resultate geliefert hatten.

Auf den Vorschlag und unter der Leitung des Herrn Dr. Hofmann wurde diese Untersuchung wieder aufgenommen, in der Hoffuung, die noch vorhandene Lücke in der Reihe der Basen auszufüllen. Es ist nun gelungen, diese Aufgabe zu lösen und das fragliche Alkaloïd darzustellen, und auf diese Weise eine Untersuchung zu beendigen, welche vor etwa 7 Jahren in dem Laboratorium des Royal College of Chemistry angefangen wurde.

Darstellung des Nitrocymols. — Es ist bereits erwähnt worden, dafs das Cymol beim Erwärmen auf die gewöhnliche Art mit starker Salpetersäure Substanzen liefert, welche von dem erwarteten Nitrosubstitute sehr verschieden sind. Um diese Zersetzung zu vermeiden, wurde sowohl das Cymol, als auch die Salpetersäure, ehe sie gemischt wurden, sorgfältig in einem Gemisch von Eis und Salz abgekühlt. Das kalte Cymol wurde alsdann mittelst einer Pipette tropfenweise der kalten Salpetersäure zugesetzt. Die Mischung zeigte zuerst eine braune Farbe, welche bei weiterem Zusatz von Cymol ins Grüne überging; nach beendigter Reaction hatte die Flüssigkeit die Consistenz von Sahne angenommen; sie wurde alsdann in kaltes Wasser gegossen, in welchem das ölige, rothbraune Nitrocymol zu Boden sank. Es wurde gewaschen, zuerst mit kaltem Wasser und zuletzt mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron.

Eigenschaften des Nitrocymols. — Im reinsten Zustande, in dem das Nitrocymol bis jetzt erhalten worden ist, erscheint es als eine röthlichbraune, durchscheinende, ölige Flüssigkeit

von gröfserem specifischem Gewichte, als wie Wasser, in dem es, ohne gelöst zu werden, untersinkt. Es scheint an der Luft keine Zersetzung zu erleiden. Bei der Destillation mit Wasser liefert es ein neutrales, auf dem Wasser schwimmendes Oel, welches von Nitrocymol verschieden ist. Es war mir nicht möglich, den Siedepunkt des Nitrocymols oder des Products der Destillation desselben zu bestimmen, oder den Körper in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Durch die Untersuchung der von demselben abgeleiteten Producte aber erhellt zur Gewifsheit, dafs seine Zusammensetzung durch die Formel

$$C_{20}H_{13}NO_4$$

ausgedrückt ist.

Bildung des Cymidins aus dem Nitrocymol. — Obgleich das Verfahren von Zinin bei der Darstellung der niederen Basen dieser Reihe mit Erfolg benützt wird, so zeigte es sich doch, dafs es für dieses neue Substitutionsproduct nicht gleich brauchbar ist. Ein besseres Resultat wurde bei der Anwendung der Modification dieser Methode von Béchamp erzielt, obgleich auch mittelst dieses Verfahrens nur kleine Mengen der neuen Base erhalten wurden. Das Nitrocymol wurde zu diesem Ende zu Eisenfeile, welche mit Essigsäure zu einem dicken Brei gemischt war, gefügt; ein unmittelbar eintretendes bedeutendes Steigen der Temperatur kündigte alsbald den Anfang der chemischen Thätigkeit an. Die Destillation dieses Gemisches, selbst bei sorgfältig geregelter Erwärmung, gab ein sehr zusammengesetztes Product. Ein grofser Theil des Destillates war unlöslich in Salzsäure; das Resultat der weiteren Untersuchung dieses unlöslichen Theiles ist am Ende dieser Abhandlung mitgetheilt. Der in Salzsäure lösliche Theil des Destillates wurde mit einer zur Sättigung der Säure hinreichenden Menge von Natron versetzt, wobei sich die Base abschied. Diese Substanz, welcher ich

der Analogie gemäfs den Namen *Cymidin* beilege, würde alsdann durch Aether aus der Mischung ausgezogen und die ätherische Lösung der Destillation unterworfen, wobei die Base als braunes Oel in der Retorte zurückblieb. Dieselbe Unbeständigkeit und dieselbe Neigung, sich zu oxydiren, welche den Kohlenwasserstoff Cymol auszeichnet, zeigt sich in noch erhöhtem Grade bei dieser von demselben abgeleiteten Base. Es war daher nöthig, die Destillation des Cymidins in einer Atmosphäre von Wasserstoff auszuführen, um auf diese Weise die Verharzung des Oels bei höherer Temperatur möglichst zu vermeiden.

Eigenschaften des Cymidins. — Das spec. Gewicht des Cymidins ist geringer, als wie das von Wasser. Der Siedepunkt ist ungefähr bei 250° C. Die Base ist gelb, ohne Geruch und ohne Wirkung auf Lackmuspapier. Sie ist etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Menge des erhaltenen Alkaloïds war zu gering, als dafs es durch Destillation hätte vollständig gereinigt werden können. Die Zusammensetzung des Cymidins wurde daher durch die Analyse des Platindoppelsalzes festgestellt.

Platindoppelsalz des Cymidins. — Wird Platinchlorid zu einer wässerigen Lösung von salzsaurem Cymidin gefügt, so schlägt sich ein gelbes Salz nieder, welches, gleich dem Cymidin selbst, ein wenig in Wasser, mehr in Alkohol und am meisten in Aether löslich ist.

I. 0,4598 Grm. dieser Substanz mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd verbrannt gaben 0,5695 Grm. Kohlensäure, 0,1935 Grm. Wasser und 0,1270 Grm. Platin.

Hiernach enthält das Platinsalz in 100 Theilen :

33,77 Kohlenstoff
4,67 Wasserstoff
27,62 Platin.

II. 0,4213 Grm. derselben Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,1178 Grm. Platin, welches auf 100 Theile berechnet 27,69 giebt.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_{20}H_{15}N, HCl, PtCl_2,$$

wie sich aus der Vergleichung der berechneten und der gefundenen Werthe ergiebt.

		Theorie		Versuch
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	33,784	33,77
16 „	Wasserstoff	16	4,505	4,67
1 „	Stickstoff	14	3,941	—
3 „	Chlor	106,5	29,983	—
1 „	Platin	98,7	27,787	27,64
1 Aeq.	Platindoppelsalz	355,2	100,000.	

Chlorwasserstoffsaures Cymidin. — Wird starke Salzsäure zu Cymidin gefügt, so entstehen weifse Rauchwolken und chlorwasserstoffsaures Cymidin steigt als ölige Schicht auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Beim Abdampfen oder beim Schütteln krystallisirt dieses Oel. Gleich den Anilinsalzen färbt dieses Salz das Fichtenholz gelb, aber, verschieden von diesen Salzen, zeigt es nicht die geringste Reaction mit unterchlorigsaurem Kalk. Seine Lösung färbt die Haut roth.

Bei der Chlorwasserstoffsäurebestimmung dieses Salzes wurden folgende Resultate erhalten.

0,412 Grm. Salz gaben 0,319 Grm. Chlorsilber, woraus sich 19,67 Chlorwasserstoffsäure in 100 Theilen berechnen. Diese Zahl stimmt mit dem Gehalt, welchen die Formel

$$C_{20}H_{15}N, HCl$$

verlangt, wie sich aus einer Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt.

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Cymidin	149	80,281	—
1 „	Chlorwasserstoffsäure	36,5	19,719	19,679
1 „	chlorwasserstoffs. Cymidin		100,000.	

Schwefelsaures Cymidin. — Weifses krystallinisches Salz, löslich in Wasser.

Oxalsaures Cymidin. — Weifses krystallinisches Salz, löslich in Wasser.

Goldsalz. — Ein gelbes krystallinisches Salz, wenig löslich in Wasser.

Jod hat keine wahrnehmbare Wirkung auf das Cymidin.

Brom zeigt eine sehr schwache Einwirkung auf diese Base.

Beim Zusammenbringen von Chlorcyan mit Cymidin zeigte sich eine geringe chemische Thätigkeit. Die gebildete Masse mit Wasser ausgekocht und filtrirt, gab auf Zusatz von Natronlauge einen Niederschlag, welcher die Gegenwart einer neuen Base, wahrscheinlich dem Melanilin analog, anzeigte. Beim Vermischen von Chlorbenzoyl mit Cymidin tritt eine gelinde Action ein; kleine Krystalle, wahrscheinlich Benzoyl-Cymidid werden ausgeschieden.

Salpetersäure wirkt heftig auf Cymidin ein, beim Zusatz von Natron scheidet sich aus der Lösung eine halbfeste Substanz aus.

Diese qualitativen Versuche bedürfen weiterer Ausführung.

Untersuchung der bei der Bildung des Cymidins entstehenden, in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Flüssigkeit.

Nach der Reinigung durch wiederholte Destillation wurde diese Flüssigkeit mit Kupferoxyd verbrannt, wobei sich folgende Resultate ergaben :

0,2623 Grm. der Substanz lieferten 0,8615 Grm. Kohlensäure und 0,2530 Grm. Wasser.

Der Körper enthält also in 100 Theilen :

89,21 Kohlenstoff und
10,67 Wasserstoff.

Die Formel des Cymols ist :

$$C_{20}H_{14}$$

und der Vergleich des dieser Formel entsprechenden Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit den gefundenen Zahlen zeigt, dafs der fragliche Körper in der That die Zusammensetzung des Cymols besitzt.

		Theorie		Versuch
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	89,55	89,213
14 „	Wasserstoff	14	10,45	10,672
1 Aeq.	Cymol	134	100,00	99,885.

Der Siedepunkt 175° C. stimmt gleichfalls mit dem des Cymols überein.

Wie bereits oben bemerkt, besitzt das aus dem gewöhnlichen Cymol bereitete Nitrocymol ein gröfseres spec. Gewicht, als das Wasser. Wird aber der auf die beschriebene Weise gewonnene Kohlenwasserstoff in gleicher Art mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entsteht eine dunkele ölige Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Wasser zuerst schwarz wird, dann eine hellgelbe Farbe annimmt und endlich auf der Oberfläche des Wassers sich ansammelt. Der neue Nitrokörper besitzt also eine geringere spec. Schwere als das Wasser. Dieser wichtige Unterschied in der physikalischen Beschaffenheit der Nitroverbindungen des Cymols und des neuen Körpers zeigt an, dafs dieselben nicht identisch sind. In dem Folgenden werde ich daher die neue Substanz, welche mit dem Cymol gleiche procentische Zusammensetzung hat, als a-Cymol bezeichnen. Mittelst Béchamp's Methode wurde aus dem a-Nitrocymol ebenfalls ein a-Cymidin erhalten, welches ohne Schwierigkeit ein Platinsalz liefert. Die Platinbestimmung dieses Salzes gab das folgende Resultat.

0,1840 Grm. Platinsalz gaben 0,509 Grm. = 27,66 pC. Platin, ein Platingehalt, welcher nur um 0,125 von dem theoretisch nach der Formel

$$C_{20}H_{15}N, HCl, PtCl_2$$

berechneten Gehalt abweicht. Weitere Forschungen sind aber nöthig, um die Beziehung dieser Substanz zum Cymidin festzustellen.

Ein erfolgloser Versuch, den Siedepunkt des Nitrocymols zu bestimmen, ist bereits angeführt worden. Das Destillat von dieser Operation war leichter, als wie Wasser, und hatte die Farbe und das allgemeine Ansehen des a-Cymols; beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure im Eisgemisch bildete sich eine Substanz, welche eine genaue Uebereinstimmung mit a-Nitrocymol zeigte.

Das Nitrocymol und das Cymidin, deren Bildung in dieser Abhandlung beschrieben worden ist, vervollständigen die Reihe der Nitroproducte und Basen der Benzolkohlenwasserstoffe, wie aus folgender Tabelle erhellt :

Kohlenwasserstoffe		Nitroproducte		Basen	
Benzol	$C_{12}H_6$	Nitrobenzol	$C_{12}H_5NO_4$	Anilin	$C_{12}H_7N$
Toluol	$C_{14}H_8$	Nitrotoluol	$C_{14}H_7NO_4$	Toluïdin	$C_{14}H_9N$
Xylol	$C_{16}H_{10}$	Nitroxylol	$C_{16}H_9NO_4$	Xylidin	$C_{16}H_{11}N$
Cumol	$C_{18}H_{12}$	Nitrocumol	$C_{18}H_{11}NO_4$	Cumidin	$C_{18}H_{13}N$
Cymol	$C_{20}H_{14}$	Nitrocymol	$C_{20}H_{13}NO_4$	Cymidin	$C_{20}H_{15}N$.

Der Verfasser dieser Abhandlung wünscht zum Schlufs noch Herrn Alfred Noble, der ihm bei diesen Versuchen werthvolle Hülfe geleistet hat, seinen Dank auszudrücken.

III. Zur Geschichte des Azobenzols und des Benzidins;
von *Alfred Noble.*

Bei der Ueberführung von Nitrobenzol in Anilin nach Béchamp's Modification des Zinin'schen Verfahrens beobachtete ich einige Erscheinungen, welche ich mir hier mitzutheilen erlaube.

Béchamp's Methode besteht in der Reduction des Nitrobenzols durch eine Mischung von Eisenfeilspähnen und Essigsäure. Sein Verfahren zeichnet sich aus durch die Leichtigkeit, mit der die Verwandlung des Nitrobenzols von Statten geht, während das von Zinin angewendete Reductionsmittel, der Schwefelwasserstoff, wie jeder Chemiker weifs, langsam und äufserst unvollkommen einwirkt. Béchamp giebt folgende Proportionen: 2 Theile Nitrobenzol, 2 Theile Essigsäure und 3 Theile Eisenfeilspähne. In einem Versuch, in welchem beträchtlich mehr Eisen genommen wurde, als diesen Verhältnissen entspricht, fand ich, dafs das Ergebnifs der Operation bedeutend von dem, das Béchamp beobachtet hatte, abwich. Der erste Theil des Destillats bestand, wie in Béchamp's Versuchen, wesentlich aus Anilin, vermischt mit ein wenig Nitrobenzol, das der Zersetzung entgangen war, während das letzte Product — ungefähr ein Drittel des Ganzen — eine Flüssigkeit von dunkelrother Farbe war, welche im Halse der Retorte und in der Verdichtungsröhre als schön krystallinische Masse erstarrte.

Das Resultat mehrfach wiederholter Operationen überzeugte mich, dafs die gröfste Menge von dieser Substanz erhalten wurde, wenn zweimal so viel Eisen angewendet wurde, als Béchamp angiebt, nämlich 3 Theile Eisen, 1 Theil Nitrobenzol und 1 Theil Essigsäure.

Der rothe krystallinische Körper wurde durch Waschen gereinigt, zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, um das noch anhängende Anilin zu entfernen, und dann mit Wasser, und alsdann in kochendem Alkohol aufgelöst; nach dem Erkalten bildete sich ein Niederschlag von gelblich-rothen krystallinischen Blättchen, welche noch einmal in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt und alsdann im Wasserbad getrocknet wurden, bei dessen Temperatur sie schmolzen.

Ihre Zusammensetzung wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd ermittelt.

0,26 Grm. der Substanz gaben 0,755 Grm. Kohlensäure und 0,134 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel des Azobenzols

$$C_{12}H_5N,$$

wie man aus der folgenden Vergleichung der theoretischen Werthe und Versuchszahlen ersieht.

	Theorie		
	Aeq.	Procente	Experiment
C_{12}	72	79,12	79,19
H_5	5	5,49	5,69
N	14	15,39	—
	91	100,00.	

Völlig reines Azobenzol erhält man auf diese Weise weit leichter, als durch irgend ein anderes Verfahren.

Eine Quantität Azobenzol, nach obigem Verfahren erhalten, wurde mittelst des wohlbekannten Verfahrens von Zinin — nämlich durch Behandlung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung — in Benzidin verwandelt. Eine Analyse des Platinsalzes der auf diese Weise gewonnenen Base lieferte einen weiteren Beweis der Identität des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Körpers mit Azobenzol.

0,268 Grm. des Platinsalzes gaben 0,088 Grm. Platin = 32,88 pC. Platin.

Die Formel $C_{12}H_6N$, HCl, $PtCl_2$ erfordert 33,09 pC. Platin.

Das Benzidin zeigt ein sehr interessantes Verhalten mit salpetriger Säure. Erwärmt man nämlich diesen Körper schwach im Dampf dieser Säure, wie man sie durch Behandlung von Salpetersäure mit Stärke erhält, so zeigt sich eine lebhafte Reaction, die Substanz nimmt eine orangerothe Farbe an und zeigt, nachdem man sie mit Wasser behandelt und aus Alkohol krystallisirt hat, alle Eigenschaften des Azobenzols.

Die Thatsache der Wiedererzeugung dieses Körpers aus dem Benzidin wurde überdiefs durch eine Verbrennung festgestellt, welche die folgenden Zahlen lieferte :

0,215 Grm. der Substanz gaben 0,623 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

	Theorie		
	Aeq.	Procente	Versuch
C_{12}	72	79,12	79,02
H_5	5	5,49	5,78
N	14	15,39	—
	91	100,00.	

Die einfachsten Formeln des Azobenzols und des Benzidins weichen nur um 1 Aeq. Wasserstoff von einander ab,

Azobenzol $C_{12}H_5N$

Benzidin $C_{12}H_6N$,

eine Beziehung, welche die Umbildung und Wiedererzeugung des Azobenzols hinreichend erklärt.

Ueber Salicylverbindungen;

von *H. Limpricht.*

Vor einiger Zeit veröffentlichte Piria eine Untersuchung einiger Salze der Salicylsäure, welche zu dem Resultate führte, dafs die Salicylsäure nicht einbasisch, wie man bisher angenommen hatte, sondern zweibasisch ist. Da dieser ausgezeichnete Chemiker Salze dargestellt hat, die zwei Aequivalente desselben oder verschiedener Metalle enthalten, und ferner saure und neutrale Aether der Salicylsäure bekannt sind, so scheint hiernach die zweibasische Natur der Säure nicht zweifelhaft zu sein. Die rationelle Formel der Salicyl-

säure ist dann nicht mehr $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, sondern $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zu schreiben, und das Radical Salicyl ist $C_{14}H_4O_2$ (äquivalent zwei Aequivalenten H), und nicht $C_{14}H_5O_4$ (äquivalent einem Aequivalent H).

Nach meiner Ansicht sind die Typen nicht nur Hülfsmittel, um die Eigenschaften und Metamorphosen eines Körpers anschaulicher darzustellen, sondern sie stellen wirklich verschiedene Klassen von Verbindungen dar, und es ist defshalb nicht zulässig, denselben Stoff bald von dem einen, bald von dem andern Typus abzuleiten, z. B. die Salicylsäure bald dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, bald dem Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zuzuzählen. — Da nun in den Salzen und Aethern (nach den jetzt gültigen Ansichten über die Aether) der Salicylsäure das Vorhandensein eines zweibasischen Radicals nachgewiesen ist, so müssen auch die übrigen Salicylverbindungen dasselbe Radical enthalten und ihre Eigenschaften mit den analogen Verbindungen der übrigen zweibasischen Radicale im Einklang stehen.

Ein wesentlicher Unterschied der Radicale einbasischer und zweibasischer Säuren zeigt sich in den Verbindungen, welche zum Typus Ammoniak gehören. Während die einbasischen Radicale nur ein Amid bilden, das sich vom Typus $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ ableitet, können die zweibasischen Radicale drei amidartige Verbindungen eingehen, deren Typen $N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ (neutrales Amid), $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ (Aminsäure) und $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ (Imid) sind. — Es war bis jetzt allerdings nur ein Amid der Salicylsäure bekannt, $C_{14}H_7NO_4$, welches man für das neutrale Amid des einbasischen Radicals $C_{14}H_5O_4$ hielt und ihm defshalb die

Formel $N\begin{cases}C_{14}H_5O_4\\H\\H\end{cases}$ gab; ich werde aber im Folgenden zeigen, dafs diese Verbindung die Salicylaminsäure $\left.\begin{matrix}NH_2(C_{14}H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ist und aus derselben leicht, wie aus den übrigen Aminsäuren, das Imid $N\begin{cases}C_{14}H_4O_2\\H\end{cases}$ dargestellt werden kann.

Salicylaminsäure $C_{14}H_7NO_4$. — Sie wurde aus Gaultheriaöl und concentrirtem wässerigem Ammoniak dargestellt. — Aus salicylsaurem Ammoniak konnte durch Erhitzen in einem Ammoniakgasstrom diese Verbindung nicht erhalten werden. — Die Salicylaminsäure krystallisirt aus kochendem Wasser und Weingeist in langen, gelblichen Blättchen. Obgleich diese Färbung derselben nicht eigenthümlich ist, so kann sie doch nicht durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle entfernt werden und scheint auch keinen Einflufs auf das Resultat der Verbrennung zu haben (Analyse I). Bei 132° schmilzt die Säure und sublimirt bei dieser und etwas höherer Temperatur unverändert in vollkommen farblosen glänzenden Blättchen (Anal. II). Erhitzt man stärker, so tritt bei 270° Sieden ein, es entweichen Wasser, etwas Phenylalkohol und kohlensaures Ammoniak (secundäre Zersetzungsproducte), und unterbricht man die Operation, wenn kaum $\frac{1}{4}$ der Substanz verflüchtigt ist, so besteht der Rückstand aus Salicylimid :

$$\underset{\text{Salicylaminsäure.}}{C_{14}H_7NO_4} - 2\ HO = \underset{\text{Salicylimid.}}{C_{14}H_5NO_2}$$

Die Salicylaminsäure reagirt sauer, löst sich leicht in kohlensauren Alkalien, aber ohne Kohlensäure auszutreiben, und krystallisirt nach der Concentration der Lösung wieder unverändert heraus; von erwärmter Ammoniakflüssigkeit wird sie leicht aufgenommen, die Lösung bleibt beim Erkalten klar und liefert beim Verdunsten Krystalle der Salicylaminsäure.

Die Verbrennung der Salicylaminsäure so wie der übrigen Verbindungen sind von Hrn. Dr. v. Uslar ausgeführt; bei den Stickstoffbestimmungen wurde das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen.

I. 0,231 Grm. lieferten 0,521 Grm. C_2O_4 und 0,1125 Grm. HO = 61,5 pC. C und 5,4 pC. H.

II. 0,132 Grm. lieferten 0,2985 Grm. C_2O_4 und 0,067 Grm. HO = 61,6 pC. C und 5,6 pC. H.

III. 0,167 Grm. lieferten 0,3765 Grm. C_2O_4 und 0,085 Grm. HO = 61,5 pC. C und 5,6 pC. H.

IV. 0,3775 Grm. lieferten 0,03882 Grm. N = 10,3 pC. N.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
C_{14}	84	61,3	61,5	61,6	61,5
H_7	7	5,1	5,4	5,6	5,6
N	14	10,3	10,3	—	—
O_4	32	23,3	—	—	—
	137	100,0.			

Salicylaminsaures Kali und Natron wurden aus dem Barytsalz durch Zersetzung mit der gerade hinreichenden Menge des schwefelsauren Alkalis dargestellt; die vom schwefelsauren Baryt filtrirte Flüssigkeit erstarrte nach dem Eindampfen bis zur Syrupconsistenz zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche schwierig hinlänglich rein zur Analyse zu erhalten war.

Salicylaminsaurer Baryt. — Die Säure löst sich leicht in concentrirtem Barytwasser und die Lösung liefert beim Verdunsten concentrisch vereinigte Nadeln des Barytsalzes; in Wasser sind sie leicht löslich.

Salicylaminsaurer Strontian $C_{14}H_6SrNO_4$. — Das Salz wurde wie das Barytsalz dargestellt, dem es auch in seinen Eigenschaften vollkommen glich. Von der bei 100° getrockneten

Substanz lieferten 0,281 Grm. 0,144 Grm. schwefelsauren Strontian.

	berechnet	gefunden
Salicylamins. Strontian :	24,4 pC.	24,4 pC. Strontium.

Salicylaminsaurer Kalk $C_{14}H_{6}CaNO_{4}$. — Er wurde aus Kalkmilch und der Säure dargestellt und besteht aus warzenförmig vereinigten, sehr leicht löslichen Krystallen. — Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

0,182 Grm. lieferten beim Glühen mit Schwefelsäure 0,077 Grm. schwefels. Kalk.

0,298 Grm. lieferten 0,0262 Grm. Stickstoff.

	berechnet	gefunden
Salicylamins. Kalk :	12,8 pC.	12,4 pC. Calcium
	8,9 „	8,8 „ Stickstoff.

Salicylaminsaure Magnesia. — Durch Digestion der Salicylaminsäure mit Wasser und Magnesia wurde sie in warzigen, leicht löslichen Krystallen erhalten.

Beim Verdunsten der Lösungen der salicylaminsauren alkalischen Erden scheint die Kohlensäure der Luft zersetzend einzuwirken.

Salicylaminsaures Kupferoxyd $C_{14}H_{6}CuNO_{4}$. — Essigsaures Kupferoxyd bringt in der Lösung eines salicylaminsauren Salzes einen grünen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Niederschlag hervor.

0,217 Grm. bei 100° getrocknet lieferten beim Glühen 0,052 Grm. Kupferoxyd.

0,3285 Grm. bei 100° getrocknet lieferten beim Glühen 0,078 Grm. Kupferoxyd.

0,3333 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,027648 Grm. Stickstoff.

	berechnet	gefunden	
Salicylamins. Kupferoxyd :	23,8 pC.	23,9	23,4 pC. Kupferoxyd
	8,4 „		8,3 pC. Stickstoff.

Salicylaminsaures Silberoxyd $C_{14}H_6AgNO_4$. — Aus den Lösungen der salicylaminsauren Salze fällt salpetersaures Silberoxyd diese Verbindung in grauweifsen amorphen Flocken, welche beim Kochen mit der Flüssigkeit sich schwärzen. Zur Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet.

0,3325 Grm. lieferten 0,1475 Grm. Silber.

0,2645 „ „ 0,0144 „ Stickstoff.

	berechnet	gefunden	
Salicylamins. Silberoxyd :	44,2 pC.	44,3 pC.	Silber
	5,7 „	5,4 „	Stickstoff.

Die Anthranilsäure ist bekanntlich mit der Salicylaminsäure isomerisch, und da erstere bei Behandlung mit salpetriger Säure Salicylsäure giebt, so hatte ich anfangs die Vermuthung, dafs beide Verbindungen identisch seien. Der Versuch bestätigte dieses nicht. Die Anthranilsäure verhält sich ganz anders in höherer Temperatur, sie zersetzt sich vollständig schon weit unter 270° und das Destillat besteht gröfstentheils aus Anilin.

Salicylimid $C_{14}H_5NO_2$. — Der beim Erhitzen der Salicylaminsäure auf 270° bleibende Rückstand wird mit kaltem Alkohol gewaschen, um noch unzersetzt gebliebene Salicylaminsäure zu entfernen. Er besteht dann aus einem gelben Pulver, das unter dem Mikroscop schon bei schwacher Vergröfserung Krystallnadeln erkennen läfst. — Das Salicylimid ist in kochendem Weingeist und Aether kaum, in Wasser nicht löslich; von wässerigem Ammoniak wird es nicht, dagegen von weingeistigem Ammoniak mit gelber Farbe gelöst und bleibt beim Verdunsten der Lösung scheinbar unverändert zurück; Säuren entfärben die Lösung, Bleizucker bringt in derselben einen weifsen, Silberlösung einen gelblichen und Kupfervitriol einen schwach grünlichen Niederschlag hervor. Von Eisenchlorid wird das Salicylimid purpurn gefärbt. — Das Salicylimid schmilzt noch nicht bei 200°.

0,214 Grm. lieferten 0,552 Grm. Kohlensäure und 0,0855 Grm. Wasser.

0,111 Grm. lieferten 0,01296 Grm. Stickstoff.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	70,6	70,3
H_5	5	4,2	4,4
N	14	11,8	11,7
O_2	16	13,4	—
	119	100,0.	

Aethylsalicylaminsäure $C_{18}H_{11}NO_4 \left(NH(C_4H_5)(C_{14}\frac{H_4}{H}O_2 \Big\{ O_2 \right)$. — Das neutrale Salicylamid versuchte ich durch Behandlung der neutralen Aether mit Ammoniak darzustellen. — Wie Cahours gezeigt hat, kann man die neutralen Aether der Salicylsäure aus einem Salze der Methylsalicylsäure durch Erhitzen mit Jodäthyl oder Destillation mit trockenem äthylschwefelsaurem Kali erhalten. Ich schlug beide Wege ein. Es wurde in zugeschmolzenen Röhren trockenes methylsalicylsaures Kali mit Jodäthyl im Wasserbade erhitzt und methylsalicylsaurer Baryt mit äthylschwefelsaurem Kali destillirt. Beide Operationen konnte ich nur in kleinem Maſsstabe anstellen und deſshalb den Methyl-Aethyl-Salicyläther nicht durch Rectification reinigen.

Der mit äthylschwefelsaurem Kali bereitete Aether lieferte bei Behandlung mit wässerigem Ammoniak schon nach 24 Stunden Krystalle, die sich aus der ammoniakalischen Lösung ausschieden, während am Boden des Gefäſses noch unzersetztes Oel befindlich war. Diese Krystalle setzten sich aus heiſser, weingeistiger Lösung in farblosen, gut ausgebildeten, vierseitigen Prismen ab, waren aber nicht das neutrale Salicylamid, sondern Salicylaminsäure, wie Schmelzpunkt und Analyse zeigten (oben Analyse III). Der neutrale Salicyläther war offenbar noch mit Methylsalicylsäure gemengt

gewesen. — Das am Boden befindliche Oel wurde mit wässerigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 100° erhitzt und die gebildeten Krystalle aus Weingeist umkrystallisirt. Sie bestanden aus Aethylsalicylaminsäure (Analyse I).

Der mit Jodäthyl dargestellte neutrale Salicyläther verwandelte sich in Berührung mit wässerigem Ammoniak schon in der Kälte in einigen Tagen in Aethylsalicylaminsäure (Analyse II und III).

Die Bildung der Aethylsalicylaminsäure aus dem Methyl-Aethyl-Salicyläther zeigt folgende Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ (C_4H_5)(C_2H_3) \end{matrix}\right\} O_4 + NH_3 = \underset{\text{Aethylsalicylaminsäure.}}{\left.\begin{matrix} NH(C_4H_5)(C_{14}H_4O_2) \\ H \end{matrix}\right\} O_2} + \underset{\text{Holzgeist.}}{C_2H_4O_2}$$

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daſs bei länger dauernder Einwirkung des Ammoniaks auf den neutralen Salicyläther oder auf die Aethylsalicylaminsäure das neutrale Salicylamid entstehen wird :

$$\left.\begin{matrix} NH(C_4H_5)(C_{14}H_4O_2) \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + NH_3 = \underset{\text{Salicylamid.}}{N_2 \left\{\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Weingeist.}}{C_4H_6O_2}$$

Die erst über Schwefelsäure, dann bei 70° getrocknete Aethylsalicylaminsäure wurde analysirt.

I. 0,0785 Grm. lieferten 0,1885 Grm. Kohlensäure und 0,047 Grm. Wasser.

0,1555 Grm. lieferten 0,013248 Grm. Stickstoff.

II. 0,1685 Grm. lieferten 0,404 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser.

0,1900 Grm. lieferten 0,016128 Grm. Stickstoff.

III. 0,1555 Grm. lieferten 0,3715 Grm. Kohlensäure und 0,097 Grm. Wasser.

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
C_{18}	108	65,4	65,4	65,4	65,2
H_{11}	11	6,6	6,6	6,8	6,9
N	14	8,5	8,5	8,5	—
O_4	32	19,5	—	—	—
	165	100,0.			

Aus heifser wässeriger Lösung krystallisirt die Aethylsalicylaminsäure beim Erkalten in farblosen, sehr feinen Nadeln, die nach dem Trocknen eine leichte, verfilzte Masse bilden; aus Weingeist und Aether erhält man sie in etwas solideren Krystallen. In Weingeist und Aether sind sie in der Siedehitze leicht, in der Kälte weit weniger löslich, von kochendem Wasser werden sie ziemlich, von kaltem kaum gelöst; beim Kochen mit weniger Wasser, als zur vollständigen Lösung erforderlich ist, schmelzen sie zu einem Oel. Im trockenen Zustande schmilzt die Aethylsalicylaminsäure erst bei etwa 110° und erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt aber schon in niedrigerer Temperatur; auf dem Platinblech erhitzt verflüchtigt sie sich in weifsen, stechenden Dämpfen.

Sie reagirt schwach sauer, löst sich in erwärmter Kalilauge und scheidet sich beim Erkalten wieder aus; die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid purpurn, von Kupfervitriol grün gefärbt und giebt mit Bleizucker nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag.

Salzsäure, Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure lösen die Aethylsalicylaminsäure in gelinder Wärme, und aus der Lösung in ersteren setzt sie sich beim Erkalten, aus letzterer auf Zusatz von Wasser wieder ab.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber die Siedepunkte entsprechender Brom- und Chlorverbindungen und die Formeln der Silicium- und Titanverbindungen;

von *Hermann Kopp*.

Bei der Vergleichung der Siedepunkte mehrerer entsprechender Brom- und Chlorverbindungen kam ich vor acht Jahren*) zu dem Resultat, dafs die ersteren, wenn sie Br_x an der Stelle von Cl_x in den letzteren enthalten, um $x \times 32°$ höher sieden als letztere. Es schien mir — das allgemeine Stattfinden dieser Regelmäfsigkeit vorausgesetzt — hierin ein Anhaltspunkt zu der Beurtheilung gegeben zu sein, wieviel Aequivalente Brom und Chlor in entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen anzunehmen seien. Und namentlich hielt ich es für die Entscheidung der Frage, welche Formeln man den Siliciumverbindungen beilegen soll, beachtenswerth, dafs Bromsilicium und Chlorsilicium um $96 = 3 \times 32°$ differirende Siedepunkte haben, und die Folgerung erschien statthaft, dafs dem Bromsilicium wirklich die Formel $SiBr_3$, dem Chlorsilicium die Formel $SiCl_3$ und der Kieselsäure die Formel SiO_3 zukomme.

Die damals vorliegenden Siedepunktsangaben führten zu der Annahme jener Regelmäfsigkeit. Aber seit jener Zeit sind für einzelne schon früher untersuchte Verbindungen die Siedepunkte in sichererer Weise festgestellt worden, und neue Verbindungen, an welchen sich prüfen läfst, ob jene Regelmäfsigkeit eine allgemein stattfindende ist, sind dargestellt worden. Führt man diese Prüfung aus, so ergiebt sich, dafs die erwähnte Regelmäfsigkeit keineswegs allgemein stattfindet.

---

*) Diese Annalen LXVII, 356.

Ich stelle hier eine Anzahl entsprechender Brom- und Chlorverbindungen, deren Siedepunkte beobachtet sind, zusammen; allen Formeln entspricht für den Dampfzustand eine Condensation auf 4 Volume; die nach jeder Formel stehende Zahl ist der Siedepunkt, welchen ich nach den (eingeklammert folgenden) Beobachtungen annehme, um die Siedepunktsdifferenz, die dem Gehalt an 1 Aeq. Brom an der Stelle von 1 Aeq. Chlor entspricht, zu berechnen.

Substanz	Formel	Siedepunkt	Differenz
Brommethyl	C_2H_3Br	13° (Pierre 13°	$33 = 1 \times 33$
Chlormethyl	C_2H_3Cl	—20 (Berthelot — 20°	
Bromphosphor	PBr_3	175 (Pierre 175°,3	$97 = 3 \times 32$
Chlorphosphor	PCl_3	78 (Dumas 78°, Pierre 78°,3, Andrews 78°,5)	
Bromäthyl	C_4H_5Br	41 (Pierre 40°,7, Bonnet 41°	$30 = 1 \times 30$
Chloräthyl	C_4H_5Cl	11 (Pierre 11°, Thénard 12°	
Bromoform	C_2HBr_3	152 (Cahours 152°	$90 = 3 \times 30$
Chloroform	C_2HCl_3	62 (Liebig 60°,8, Regnault 61°, Pierre 63°,5	
Bromarsen	$AsBr_3$	220 (Serullas 220°	$87 = 3 \times 29$
Chlorarsen	$AsCl_3$	133 (Dumas 132°, Pierre 133°,8	
Phosphoroxybromid	PO_2Br_3	195 (Ritter 195°	$85 = 3 \times 28$
Phosphoroxychlorid	PO_2Cl_3	110 (Wurtz 110°, Cahours 110°	
Bromacetyl	$C_4H_3O_2Br$	81 (Ritter 81°	$26 = 1 \times 26$
Chloracetyl	$C_4H_3O_2Cl$	55 (Gerhardt 55°, Kopp 55-56°	
Bromelayl	$C_4H_4Br_2$	132 (Regnault 129°, Cahours 130°, d'Arcet 130°, Hermann 132°,5, Pierre 132°,6	$47 = 2 \times 23,5$
Chlorelayl	$C_4H_4Cl_2$	85 (Liebig 82°,4, Regnault 82°,5, Pierre 84°,9, Despretz 85°,8, Dumas 85-86°	
Brompropylen	$C_6H_6Br_2$	144 (Reynolds 143°, Cahours 145°	$41 = 2 \times 20,5$
Chlorpropylen	$C_6H_6Cl_2$	108 (Reynolds 100-103°, Cahours 104°	
Dibromhydrin	$C_6H_6O_2Br_2$	219 (Berthelot u. Luca 219°	$41 = 2 \times 20,5$
Dichlorhydrin	$C_6H_6O_2Cl_2$	178 (Berthelot 178°	

Substanz	Formel	Siedepunkt	Differenz
Brombutylen Chlorbutylen	$C_8H_8Br_2$ $C_8H_8Cl_2$	160 (Cahours 160° 122 (Kopp 122°,3, Kolbe 123°	38 = 2 × 19
Bromamyl Chloramyl	$C_{10}H_{11}Br$ $C_{10}H_{11}Cl$	119 (Pierre 118°,7 102 (Balard 100-101°, Kopp 100°,9, Pierre 101°,8, Cahours 102°	17 = 1 × 17
Bromantimon Chlorantimon	$SbBr_3$ $SbCl_3$	275 (Serullas 270°, Kopp 275° 223 (Davy 198°, Kopp 223°, Capitaine 230°	48 = 3 × 16
Brombutyl Chlorbutyl	C_8H_9Br C_8H_9Cl	89 (Wurtz 89° 73 (Wurtz 70-75°	16 = 1 × 16
Bromcapryl Chlorcapryl	$C_{16}H_{17}Br$ $C_{16}H_{17}Cl$	190 (Bouis 190° 175 (Bouis 175°	15 = 1 × 15

Wenn auch unter den hier zusammengestellten Fällen viele sehr nahe mit der früher angenommenen Regelmäfsigkeit übereinstimmen, dem Eintreten von Br_x in eine Verbindung an die Stelle von Cl_x entspreche eine constante, etwa $x \times 32°$ betragende Siedepunktserhöhung, so ist diefs doch bei vielen anderen bestimmt *nicht* der Fall. Diese Regelmäfsigkeit findet keineswegs so allgemein statt, als es, nach den vor 8 Jahren vorliegenden Beobachtungen, früher angenommen wurde; man kann keineswegs jene Regelmäfsigkeit als allgemein stattfindend voraussetzend, aus der Differenz der Siedepunkte zweier entsprechender Brom- und Chlorverbindungen mit Sicherheit auf die Anzahl Aequivalente Brom und Chlor schliefsen, die in ihnen enthalten sind.

Solche Schlufsfolgerungen, wie sie früher von mir in Beziehung auf die Formeln des Bromsiliciums und Chlorsiliciums (und damit auch der Kieselsäure), in der letzten Zeit von Hofmann*) in Beziehung auf die Formeln des Bromtitans und Chlortitans (und damit auch der Titansäure) gezogen wurden, sind unzulässig. Wenn diese entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen:

*) Compt. rend. XLII, 352; Pogg. Ann. XCVII, 510.

	Siedep.		Differenz
Bromsilicium	153°	(Serullas 148-150°, Pierre 153°,4	94
Chlorsilicium	59	(Serullas 50°, Pierre 59°	
Bromtitan	230	(Duppa 230°	95
Chlortitan	135	(Dumas 135°, Duppa 135°, Pierre 136°	

annähernd gleiche Siedepunktsdifferenz zeigen, wie PBr_3 und PCl_3 oder wie $AsBr_3$ und $AsCl_3$, so ist nach dem Vorhergehenden daraus keineswegs mit einiger Zuversicht zu schliefsen, dafs auch sie 3 Aeq. Brom oder Chlor enthalten.

Es ist bekannt, welche verschiedenen Ansichten über das Atomgewicht des Siliciums und die Formeln seiner Verbindungen aufgestellt wurden, und dafs keine von ihnen als eine verhältnifsmäfsig sicher begründete angesehen werden kann. Zwischen den Atomgewichten 14,2 und 21,3 für das Silicium, den Formeln SiO_2 und SiO_3 für die Kieselsäure, $SiCl_2$ und $SiCl_3$ für das Chlorsilicium u. s. w. sind die Ansichten der Chemiker noch getheilt; vertheidigt wurde auch die Annahme, dem Silicium komme das Atomgewicht 7,1, der Kieselsäure die Formel SiO, dem Chlorsilicium die Formel SiCl zu. Von dem rein chemischen Standpunkt aus läfst sich zwischen diesen Formeln nicht entscheiden; es läfst sich das Silicium mit keinem anderen Element von sicherer bekanntem Atom- oder Aequivalentgewicht in der Weise direct vergleichen, dafs sich bestimmen liefse, eine wie grofse Menge des ersteren mit einer gewissen Menge des letzteren chemisch äquivalent sei; die Kieselsäure bildet mit Basen Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen, und die Säure hat in diesen Verbindungen bald den 3-, bald den 2-, bald den 1 fachen Sauerstoffgehalt wie die Base, ohne dafs sich mit einiger Sicherheit angeben liefse, welche Salze als neutrale oder normale zu betrachten wären. Die Versuche, Verbindungen (z. B. Hydrate) der Kieselsäure darzustellen, deren Zusammensetzung für die eine oder die andere Formel entscheide, haben ungenügende Resultate ergeben.

So war man darauf hingewiesen, die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften hier besonders zu beachten, Beziehungen, welche für die Wahl unter verschiedenen Atomgewichten oder Formeln eine begutachtende Stimme allerdings in Anspruch nehmen dürfen, eine entscheidende aber nicht. — Die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Krystallform, der sonst oft so sicher leitende Isomorphismus, gab hier keine Auskunft, da die Siliciumverbindungen mit Verbindungen anderer Elemente nicht isomorph sind. — Die Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung und der spec. Wärme scheint zu Gunsten der Formel SiO_2 für die Kieselsäure zu sprechen*). — Die Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung oder dem Atomgewicht und der Dampfdichte spricht zu Gunsten der Formel $SiCl_2$ (oder Si_2Cl_4) für das Chlorsilicium, dessen spec. Gew. im dampfförmigen Zustand nach Dumas = 5,939 ist. Bei der Formel $SiCl_3$ hätte das Chlorsilicium die ganz ungewöhnliche Condensation auf 3 Volume, bei der Formel $SiCl_2$ die gewöhnlicher vorkommende auf 2 Volume (bei Si_2Cl_4 die am gewöhnlichsten vorkommende auf 4 Volume). — Dafs die Siedepunkte des Bromsiliciums und Chlorsiliciums nahezu um

---

*) Die spec. Wärme des Siliciums ist noch nicht ermittelt. Für die Kieselsäure und einige andere Oxyde ergiebt sich nach Regnault's Bestimmungen der spec. Wärme das Product aus dieser in das Atomgewicht:

	Formel	Atomgew.	Sp. Wärme	Product
Wolframsäure	WO_3	116	0,07983	9,26
Molybdänsäure	MoO_3	70	0,13240	9,27
Kieselsäure	SiO_3	45,3	0,19132	8,67
	SiO_2	30,2		5,78
Titansäure	TiO_2	41	0,17164	7,04
Zinnsäure	SnO_2	74	0,09326	6,90

Die Formel SiO_3 ergiebt gröfsere Uebereinstimmung des Products mit WO_3 und MoO_3, als die Formel SiO_2 mit TiO_2 und SnO_2.

96 = 3 × 32° differiren, wurde, wie oben bemerkt, früher als für die Formeln $SiBr_3$ und $SiCl_3$ sprechend betrachtet, während jetzt diese Stütze für diese Formeln als unhaltbar erkannt ist. Schreibt man die Formeln beider Verbindungen so, dafs sie einer Condensation auf 4 Volume entsprechen, wie es die Formeln der in die Zusammenstellung S. 266 f. aufgenommenen Verbindungen thun, so ergiebt sich die Siedepunktsdifferenz

		Siedep.	Differenz
Bromsilicium	Si_2Br_4	153°	94 = 4 × 23,5
Chlorsilicium	Si_2Cl_4	59	

für welche sich in jener Zusammenstellung mehrere damit nahe übereinstimmende finden.

Welches Atomgewicht dem Silicium und welche Formeln seinen Verbindungen beizulegen seien, kann immer noch als zweifelhaft betrachtet werden. Das Atomgewicht des Titans (Ti = 25) und die Formeln der Titanverbindungen ($TiCl_2$ für Chlortitan, TiO_2 für Titansäure) sind aber mit grofser Sicherheit durch den Isomorphismus der Titansäure und der Zinnsäure festgestellt, für welche letztere eine andere Formel als SnO_2 nicht wohl zulässig erscheint. Titansäure und Zinnsäure sind nicht nur isomorph, sondern isodimorph; gleiche quadratische Krystallform zeigen der Rutil und der Zinnstein, gleiche rhombische Krystallform der Brookit (Arkansit) und die nach Daubrée's Verfahren*) durch Einwirkung von Wasserdampf auf die Dämpfe von Zinnchlorid bei Glühhitze krystallinisch dargestellte Zinnsäure. Der Titansäure kommt somit die Formel TiO_2 zu, dem Chlortitan die Formel $TiCl_2$, welche nach Dumas' Bestimmung der Dampfdichte zu 6,836 einer Condensation auf 2 Volume entspricht.

*) Compt. rend. XXIX, 227.

Hofmann, unter dessen Leitung Duppa die Siedepunkte des Bromtitans (230°) und des Chlortitans (135°) untersuchte, ist der Ansicht, dafs die Siedepunktsdifferenz (95°) auf die Formeln $TiBr_2$ und $TiCl_2$ unzweideutig hinweise, und der Titansäure dem entsprechend die Formel TiO_2, dem Titan das Atomgewicht 37 beizulegen wäre. Gewifs ist es interessant, dafs die Brom- und Chlorverbindungen des Siliciums und des Titans dieselbe Siedepunktsdifferenz zeigen. Aber es erscheint nicht zulässig, die Formeln der Titanverbindungen TiO, Ti_2O_3, TiO_2, $TiCl_2$, $TiBr_2$ u. s. w., welche sich in sichererer Weise begründen lassen, zu Ti_2O_3, Ti_4O_6, TiO_3, $TiCl_3$, $TiBr_3$ u. s. w. abzuändern, nur auf Grund einer Siedepunktsdifferenz zweier Verbindungen, die keineswegs mit einer ganz allgemein stattfindenden Regelmäfsigkeit in Zusammenhang steht.

Behält man das bisher für das Titan angenommene Atomgewicht bei und schreibt die Formeln der Brom- und der Chlorverbindung so, dafs sie einer Condensation auf 4 Volume entsprechen, so ergiebt sich die Siedepunktsdifferenz

		Siedep.	Differenz
Bromtitan	Ti_2Br_4	230°	95 = 4 × 24
Chlortitan	Ti_2Cl_4	135	

wiederum in naher Uebereinstimmung mit mehreren in der Zusammenstellung S. 266 f. abgeleiteten.

Das Vorhergehende giebt einen neuen Beitrag dafür ab, dafs die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Siedepunkt sich nicht in ganz allgemein stattfindenden Regelmäfsigkeiten kund geben, sondern in ähnlicher Weise, wie diefs für die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform bekannt ist. Analog zusammengesetzte Verbindungen zeigen häufig, aber nicht immer, übereinstimmende Krystallform

(PbO, WO_3 und PbO, MoO_3 krystallisiren z. B. übereinstimmend in Formen des quadratischen Systems, PbO, CrO_3 hingegen ganz anders in Formen des monoklinometrischen Systems; KO, SO_3 und KO, CrO_3 krystallisiren isomorph im rhombischen System, aber PbO, SO_3 im rhombischen und PbO, CrO_3 ganz anders im monoklinometrischen System), und Verbindungen von ganz ungleichartiger atomistischer Constitution zeigen manchmal die gröfste Uebereinstimmung in der Krystallform (so z. B. BaO, Mn_2O_7 und NaO, SO_3). Ebenso zeigt *sich häufig*, aber nicht immer, dieselbe Siedepunktsdifferenz für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz entsprechender Verbindungen (sie ist z. B. dieselbe bei C_4H_5Br und C_4H_5Cl wie bei C_2H_3Br und C_2H_3Cl, aber verschieden bei C_8H_9Br und C_8H_9Cl; sie ist annähernd dieselbe bei PBr_3 und PCl_3 *wie bei* $AsBr_3$ und $AsCl_3$, aber verschieden bei $SbBr_3$ und $SbCl_3$), und manchmal zeigt sich die gleiche Siedepunktsdifferenz bei Paaren von Verbindungen, deren Zusammensetzungsdifferenz nicht dieselbe ist (dieselbe Siedepunktsdifferenz zeigt sich z. B. bei PBr_3 und PCl_3, wie bei $TiBr_2$ und $TiCl_2$ *oder* Ti_2Br_4 und Ti_2Cl_4). Dafs diese Regelmäfsigkeiten nicht in der einfachsten Form und nicht ganz allgemein sich zeigen, darf weder in dem einen noch in dem andern Falle hindern, aufzusuchen wo und wie sie stattfinden.

Ausgegeben den 19. Mai 1856.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

XCVIII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Borsäurefumarolen vom Monte Cerboli in Toscana;

von Prof. Dr. *C. Schmidt* in Dorpat.

Vor einigen Jahren brachte Abich aus den toscanischen Maremmen und den liparischen Inseln ein Fläschchen Mutterlauge der Lagoni vom Monte Cerboli nebst Proben roher Borsäure derselben Fabrik und sublimirte Borsäure (Sassolin) aus Volcano zur Analyse mit. Die bedeutende Quantität eines Doppelsalzes von schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurer Talkerde neben einer höchst geringen Menge von Chlorverbindungen in ersterer, gegenüber den beträchtlichen Salmiak- und Schwefelschichten, mit denen die Borsäure in dem kleinen Handstücke von Volcano wechsellagerte, interessirten mich um so mehr, als Payen's *) bekannte Arbeit über den Ursprung des Ammoniaks keine genügende Auskunft giebt, und die Annahme eines Schwefelborlagers, das, durch heiſse Wasserdämpfe zersetzt, das Nebeneinanderauftreten von Borsäure und Schwefelwasserstoff in den Lagoni bedingen soll, während erstere in den Fumarolen selbst fehle, mir von jeher sehr problematisch erschienen war. Der Wunsch, die betreffenden Thatsachen möglichst an Ort und

*) Ann. chim. phys. [3] I, 247 bis 255 (1841).

Stelle experimentell festzustellen, veranlafste mich auf einem diesjährigen Sommerausfluge nach Neapel zu einer Seitenexcursion in diese höchst interessante Gegend, deren geologischer Character mir durch die reichen Sammlungen des Museo di fisica e storia naturale zu Florenz und die Universitätsschätze Pisa's, so wie namentlich die zuvorkommenden Mittheilungen meiner verehrten Freunde Oberbergrath Haupt und Professor Emilio Becchi in Florenz, Professor Menenghini in Pisa erläutert worden war.

Die toscanischen Borsäurefumarolen vom Monte Cerboli bei Pomarance beginnend *), bezeichnen als geologische Wegweiser eine Reihe von Durchbrüchen des Euphotids (Gabbro in der Landessprache) durch den den oberen Kreideschichten angehörenden, häufig stark dolomitischen Apenninenkalk. Bereits zwei Meilen südlich von Pontedera, der Eisen-

*) Ein treffliches Hülfsmittel für Excursionen in Toscana bietet der grofse Atlas des Grofsherzogthums unter dem Titel : Atlante geografico fisico e storico del granduca di Toscana di Attilio Zuccagni-Orlandini, Segretario attuale della corrispondenze dell' imperatore reale accademia economica agraria dei georgofili di Firenze. — Firenze nella stamperia granducale 1832. 20 Karten in grofs Folio mit enggedrucktem erläuterndem Texte in gleichem Formate. Die politische Eintheilung ist die natürliche in Thäler: demnach umfassen die einzelnen Blätter : I. Granducato (Uebersichtskarte); II. Valli Transpennine; III. Valle della Magra; IV. Valle del Secchia e delle sue adjacenze maritime; V. Val darno Casentinese; VI. Val di Chiana; VII. Val darno superiore; VIII. Val di Sieve; IX. Val darno Fiorentino superiore; X. Firenze; XI. Val darno Fiorentino inferiore o Valli dell' Ombrone e del Biomzio; XII. Val di Nievole e adjacenze; XIII. Val d'Elva e adjacenze; XIV. Val d'Era e Pianura Pisana e Livornese; XV. Valle della Cecina e Valle minor adjacenti; XVI. Valle superiore dell' Ombrone e Valli dell' Arbia e della Mersa; XVII. Val d'Orcia e Valli adjacenti; XVIII. u. XIX. Valle Tiberine; XX. Arcipelago Toscano. — Zu einer gröfseren geognostischen Karte wird schon seit Jahren in Pisa und Florenz eifrigst Material gesammelt, doch ist dieselbe bis jetzt noch nicht erschienen, bei der Mannigfaltigkeit des letztern auch wohl erst in späterer Zeit zu erwarten.

bahnstation zwischen Florenz und Pisa, von der aus regelmäfsige Vetturinverbindung mit Volterra stattfindet, beginnt im Erathale das Auftreten des Gypses, der, ein Terrain von über 10 Quadratmeilen bedeckend, theils mit dolomitischem Thone, dem des Salzkammergutes ähnlich, wechsellagert, theils in den reinsten krystallisirten Blöcken, letzterem eingebettet, das Material zu den schönen Alabasterarbeiten liefert, die die alte Etruskerstadt seit zwei Jahrtausenden characterisiren, und die Reste ehemaliger Gröfse noch gegenwärtig zum Reiseziele der Archäologen und Kunstfreunde machen. Mehrere reiche Soolquellen, durch Röhrenleitungen zum Sudhause im Thale der Cecina auf halbem Wege zwischen Volterra und Pomarance zusammengeleitet, bezeugen auch hier den wahrscheinlichen genetischen Causalnexus der bekannten halurgischen Trias : Dolomit, Gyps und Kochsalz.

Das ganze Terrain wenige Miglien südlich von Pontedera zunächst unter den freundlichen Villen der alten florentinischen Familie Niarglini und der Conte Rossi, bildet ein steriles, welliges, von der Era und Cecina mit ihren Nebenflüssen vielfach zerrissenes Gypsthonplateau mit höchst spärlicher Vegetation, baumlos und wasserarm, bis kurz vor Volterra der Weg sich rasch in vielen Schneckenwindungen als vortreffliche Kunststrafse bergan windet und den reich bebauten fruchtbaren Abhang als Oase inmitten dieser Wüstenei übersehen läfst. Ungefähr 1½ Meilen (6 Miglien) vor Pomarance tritt ein hellgelber poröser Kalktuff auf, der zu Häuser- und Brückenbauten benutzt den Untergrund dieses Städtchens bildet, und gleich dahinter, zwei Miglien vor Monte Cerboli, zuerst von dichtem Euphotid als Masseneruption durchbrochen wird. Letzterer verwittert leicht, wobei seine Structur aus leicht zu weifsem Kaolin zerfallendem röthlichem Feldspath und schwer zerstörbarem grünem Diallag deutlich hervortritt.

Mein Augenmerk war zunächst auf die Constitution der Fumarolendämpfe gerichtet, zu deren Untersuchung mir Graf Larderel, der Schöpfer dieser grofsartigen Fabrikanlagen und des darauf gegründeten jetzigen Wohlstandes der ganzen Gegend, mit liberalster Zuvorkommenheit das Laboratorium seines der Wissenschaft durch den Tod zu früh entrissenen Sohnes zur Disposition stellte. Leider war meine Zeit zu beschränkt, um ausgedehnteren Gebrauch davon machen zu können, nichtsdestoweniger geben schon nachstehende flüchtige Beobachtungen Aufschlufs über den Zusammenhang der interessantesten dortigen Erscheinungen.

In der den Lagoni der Pomarance zunächst liegenden Fabrik von Monte Cerboli reiht sich ein Bassin ans andere, Form und Gröfse sind sehr wechselnd, je nachdem die Fumarolen selbst hier oder dort massenhafter hervorbrechen. Ein kleiner hineingeleiteter Bach dient zur Füllung; sie sind im fortwährenden wallenden Sieden, in 1 bis 0,5 Meter hohen Sprudeln gewaltige Dampfwellen bildend, die indessen nur verhältnifsmäfsig unbedeutend nach Schwefelwasserstoff riechen. Das ganze Terrain ist durch und durch zerfressen, von Sublimationen und Incrustationen gebildet, hier schöne Schwefelkrystalle in lockern Drusen, dort schneeweifses schwefelsaures Ammoniak als Sublimation, hier borsaurer Kalk (Larderellit), dort borsaure Talkerde und Eisenoxyd.

Um Payen's Versuche über die Abwesenheit der Borsäure in den Fumarolendämpfen selbst vor ihrem Durchgange durchs Wasser der Lagoni zu controliren, wurde ein grofser Glastrichter über einen, wenige Schritte vom Hauptgebäude der Fabrik durchbrechenden, technisch unbenutzten Dampfstrahl gestürzt, mittelst ringsum festgestampfter Bruchsteine und plastischen Thonbewurfs möglichst befestigt und durch ein kurzes daran gepafstes weiteres Bleirohr mit mehreren,

durch weite, möglichst lange Glasröhren unter einander verbundene leere Glasballons als Condensatoren in Verbindung gesetzt. Der Dampfstrahl trübte Barytwasser sofort sehr stark, fällte Blei- und Silberlösung nach kurzer Zeit schwarz, war nach möglichster Verdichtung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf durch kaltes Barytwasser weder brennbar, noch das Verbrennen unterhaltend, und zeigte, in einer unter Barytwasser umgestürzten Glocke aufgefangen, nach völligem Erkalten und Uebertragen auf Wasser, durch Phosphor keine Volumverminderung. Leider war ich nicht mit ausgezogenen, leicht zuschmelzbaren Röhren zur Aufsammlung und Mitnahme des ursprünglichen Gasstroms behufs späterer genauerer Analyse versehen, doch ergaben die erwähnten Reactionen, übereinstimmend mit Payen's Versuchen, denselben als Gemenge von viel Kohlensäure mit wenig Schwefelwasserstoff, abweichend von letzteren dagegen verhältnifsmäfsig wenig Stickstoff und keinem, oder wenigstens höchst unbedeutenden Mengen Sauerstoff, so dafs ich an ein Eindringen von Luft in den von ihm gebrauchten, in grofsem Mafsstabe ausgeführten Apparat glauben möchte*).

Die in den Ballons verdichtete Flüssigkeit röthete empfindliches Lackmuspapier schwach, bräunte dagegen Curcumapapier nach dem Eintrocknen auf letzterem ganz deutlich. Sie gab mit Barytwasser einen sehr starken, in Chlorwasserstoffsäure unter starker Kohlensäureentwickelung völlig klar löslichen Niederschlag. Der schwarze, durch Silberlösung bewirkte Niederschlag löste sich in Salpetersäure mit Hinterlassung einer schwachen weifsen Trübung von Chlorsilber.

*) l. c. p. 249 :

In 100 Vol.	
CO_2	57,80
N	34,81
O	6,57
HS	1,32.

Beim Uebersättigen der noch warmen Flüssigkeit mit Barytwasser erfolgte *starke Ammoniakentwickelung*. Gegen 400 Cubikcentimeter wurden mit etwas kohlensaurem Kali eingedampft, der fast trockene Rückstand in zwei Theile getheilt. Der eine mit Schwefelsäure übersättigt und mit etwas Alkohol übergossen ertheilte der Flamme desselben die *entschiedenste grüne Borsäurefärbung*, der andere möglichst genau mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, dann höchst schwach angesäuert, bis empfindliches blaues Lackmuspapier eben geröthet wurde, *bräunte Curcumapapier ganz deutlich.*

Die unmittelbar ohne Wasserzutritt verdichteten Fumarolendämpfe enthalten demnach präformirte Borsäure neben Kohlensäure und Ammoniak in bedeutender, Schwefelwasserstoff in geringerer Menge.

500 Cubikcentimeter derselben Flüssigkeit, durch unmittelbare Verdichtung des Fumarolendampfs ohne Wasserzutritt in trockenen Ballons erhalten, wurden an Ort und Stelle mit Barytwasser zersetzt, wobei starke Ammoniakentwickelung stattfand, der voluminöse weifse flockige Niederschlag auf einem Filter gesammelt und in letzteres, so wie mehrfache Hüllen Postpapier gewickelt, zur genaueren Analyse mitgenommen. Er wog, schwach geglüht, 1,853 Grm. und stellte ein weifses lockeres Pulver dar, das, im Kohlensäurebestimmungsapparat durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure zersetzt, 0,4036 Grm. CO_2 lieferte. Die Lösung ergab :

0,027 Grm. in Chlorwasserstoffsäure unlösliche, darin suspendirte Kieselsäure und Silicate, theils vom Dampfstrom mechanisch mit fortgerissen, theils von Filterasche herrührend.

Das klare Filtrat mit Schwefelsäure versetzt 2,119 Grm. schwefelsauren Baryt. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft und geglüht

0,0595 Grm. schwefelsaure Kalk- und Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd, woraus

0,0074 Grm. Eisenoxyd und Thonerde;
0,024 „ schwefelsauren Kalk = 0,0099 CaO;
0,0075 „ pyrophosphors. Magnesia = 0,0027 MgO;
demnach enthält der Barytniederschlag aus 1 Liter Fumarolenfluidum:

$BaOCO_2$ . .	3,284 Grm. =	$\{CO_2$ 0,807 Grm. / BaO 2,477 „
SiO_3 u. Silicate	0,054 „	
BaO . . .	0,306 „	
Fe_2O_3 u. Al_2O_3	0,015 „	
CaO . . .	0,020 „	
MgO . . .	0,005 „	
BO_3 (?) . .	0,022 „	
	3,706 „	

Weitere 500 Cubikcentimeter dieses Condensationsfluidums wurden unverändert in wohl verstöpseltem Glase mitgenommen, ebenso Proben des Inhalts der Lagoni vor und nach dem Absatze des darin suspendirten Schlammes; leider wurden sie durch einen unglücklichen Zufall unterwegs zertrümmert, so dafs ich die höchst interessante Frage über das Verhältnifs des Ammoniak- zum Borsäure-, Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffgehalt ersterer, dem Borsäure- und Schwefelsäuregehalt letzterer, überhaupt ihre genauere Constitution zu beantworten aufser Stande bin.

Die 0,807 Grm. CO_2 im Filter entsprechen 408,1 Cubikcentimeter bei 0° und 760 Millimeter oder 482 Cubikcentimeter bei circa 50° C., der Temperatur, bei der die Füllung vorgenommen wurde, so dafs die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt erscheint. Abgesehen von den übrigen Basen in höchst kleinen Mengen enthielt der Niederschlag 0,306 Grm. nicht an Kohlensäure gebundenen Baryt. Da die Kohlensäurebestimmung mit besonderer Sorgfalt nach vorherigem Gegenversuche mit reinem kohlensaurem Baryt in demselben Ap-

parate vorgenommen wurde, kann dieser bedeutende Ueberschufs freier Base keinem Beobachtungsfehler zugeschrieben werden. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs derselbe wenigstens zum Theil an Borsäure gebunden war.

Um bei der augenblicklichen Unmöglichkeit des directen Versuchs mit reinem Fumarolencondensationsfluidum wenigstens einige Anhaltspunkte zum Rückschlusse auf die ungefähre Menge letzterer aus dem vorigen Versuche zu gewinnen, bestimmte ich die Löslichkeit des borsauren Baryts in reinem Wasser und in sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit.

Titrirte Lösungen von Borsäure und neutralem borsauren Ammoniak, die im Liter 1 Grm. wasserfreier Borsäure äquivalent 1,774 Grm. krystallisirter BO_3, 3 aq. enthalten, werden von Barytwasser noch getrübt und setzen beim mehrstündigen Stehen deutlich wahrnehmbare Flocken ab. Nach 24stündigem ruhigem Stehen haftet die dünne Schicht letzterer so fest am Boden, dafs über $\frac{9}{10}$ der klar darüberstehenden Flüssigkeit mittelst eines feinen wassergefüllten Hebers abgezogen und der Rest in einer möglichst kohlensäurefreien Atmosphäre bei möglichstem Luftabschlufs rasch filtrirt werden kann. Zum Versuche wurden zwei Ballons gewählt, die bis zur Marke am unteren Theile des Halses je 250 Cubikcentimeter fafsten, doppelt tubulirte Kappen von vulkanisirtem Caoutchouc luftdicht schliefsend darüber gezogen, deren eines Ansatzrohr mit kurzem, leicht durchgängigem, stark befeuchtetem Kalirohr verbunden, während in das andere ein kleiner Trichter mit nassem Filter gepafst, durch letzteres circa 20 Cubikcentimeter gesättigtes Barytwasser hineinfiltrirt und nach raschem Herausziehen desselben durch solide Glasstäbe geschlossen wurden. Nach 24stündigem Absetzenlassen wurden letztere durch Glasheber von gleichem Durchmesser ersetzt, die bis nahe an den Boden hinabgeführt, sofort durch Ansaugen in Thätigkeit gesetzt wurden, ausgezogen, durch

Umschwenken der Niederschlag möglichst von den Wänden und dem Boden gelöst, die Kappen abgezogen und rasch unter sofortigem Bedecken von Trichter und Ballon filtrirt, schliefslich durch Abspülen mit circa 10 Cubikcentimeter Wasser nach möglichst vollständigem Abtropfen der Rest der Mutterlauge entfernt. Beide Niederschläge erwiesen sich beim Uebergiefsen mit etwas Chlorwasserstoffsäure als kohlensäurefrei nach dem Glühen und Wägen, die chlorwasserstoffsauren Lösungen wurden wieder eingetrocknet, der Rückstand mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure übergossen, wobei starke Fluorborentwickelung erfolgte, der Rest des letzteren durch Eindampfen und Glühen mit Schwefelsäure versetzt und der rückständige reine schwefelsaure Baryt gewogen.

a. 250 Cubikcentimeter Lösung, 0,25 Grm. BO_3 enthaltend, gaben 0,0293 Grm. borsauren Baryt, woraus 0,0334 Grm. $BaOSO_3 = \begin{cases} 0{,}0219\ BaO \\ 0{,}0074\ BO_3 \end{cases}$.

b. 250 Cubikcentimeter Lösung, 0,25 BO_3 als borsaures Ammoniak enthaltend, gaben 0,0330 Grm. borsauren Baryt, woraus 0,0395 Grm. $BaOSO_3 = \begin{cases} 0{,}0259\ BaO \\ 0{,}0071\ BO_3 \end{cases}$.

Die Gegenwart freien Ammoniaks ohne Ammoniaksalze beeinträchtigt demnach die Fällung der Borsäure aus verdünnten Lösungen durch Baryt nicht und zwar würde 1 Liter 0,1procentiger Borsäurelösung im Mittel einen Barytniederschlag liefern, enthaltend

0,096 Grm. BaO
0,022 „ BO_3,

wonach das Fumarolenfluidum circa 0,1 pC. BO_3 enthalten dürfte.

Der dunkelgraue brodelnde Schlamm der Lagoni ist ein Gemenge von Gyps, unterschwefligsauren und schwefelsauren

Salzen des Ammoniaks, der Talkerde und kleiner Quantitäten Kali und Natron, etwas Schwefelammonium und kohlensaures Ammoniak mit aufgewirbeltem dolomitischem Kalkthon des Untergrundes, gefärbt durch Schwefeleisen. Das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure versetzt trübt sich durch Schwefelausscheidung unter Entwickelung von schwefliger Säure (unterschweflige Säure) und wird durch Barytsalze noch verhältnifsmäfsig zur Ammoniakmenge schwach gefällt. Schon in den Klärbassins, mehr und mehr aber während des Verdunstens auf der über 100 Meter langen, wellenförmig canellirten, schwach geneigten, 40 bis 50° C. warmen Bleibahn, steigt der Schwefelsäuregehalt umgekehrt proportional der unterschwefligen Säure durch Oxydation letzterer, bis der Procefs so vollständig beendigt ist, dafs die Mutterlauge der Krystallisirbottiche keine Spur von Schwefelalkalien oder niedern Oxydationsstufen des Schwefels mehr enthält. Auf diesem Wege krystallisirt Gyps in bedeutenden Mengen als Pfannenstein heraus, der täglich durch Abbrocken vor dem Aufzapfen frischer geklärter Rohlauge der Lagoni entfernt werden mufs.

Die Constitution der Mutterlauge nach dem Herauskrystallisiren des gröfsten Theils der Borsäure ergiebt sich aus folgenden Daten :

Dichtigkeit bei 18° C. im Vacuo = 1,0987.

Lackmuspapier wird schwach geröthet, Curcumapapier gebräunt, die Flüssigkeit ist klar, hellgelblich, entwickelt bei stärkerem Eindampfen Ammoniak, dann Schwefelsäure und hinterläfst beim Rothglühen eine geschmolzene grauliche Salzmasse von saurer Reaction.

a. 5,252 Grm. Mutterlauge mit Chlorbaryum nach starkem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses des ersteren gefällt gaben 1,0275 Grm. schwefelsauren Baryt; das Filtrat mit Platin-

chlorid und Alkohol . . . 1,217 Grm. Platinsalmiak + Kaliumplatinchlorid,
dieser Niederschlag geglüht, mit Wasser erschöpft und wieder gefällt . . . . 0,160 „ Kaliumplatinchlorid
Differenz 1,057 Grm. Platinsalmiak.

b. 4,386 Grm. eingetrocknet, geglüht, mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure übergossen, eingetrocknet und durch Glühen mit Schwefelsäure der Rest des Fluorbors verjagt, bis kein Gewichtsverlust mehr eintrat und durch Glühen mit etwas Ammoniakcarbonat die doppelt-schwefelsauren Alkalien in einfach-saure verwandelt worden waren, hinterliefsen 0,2477 Grm. $KOSO_3$, $NaOSO_3$, $CaOSO_3$, $MgOSO_3$, Fe_2O_3 und Al_2O_3.

c. 10,034 Grm. mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyde versetzt ergaben 0,048 Grm. Chlorsilber; das Filtrat, durch Chlorwasserstoffsäure vom Silberüberschusse befreit, eingetrocknet, mittelst concentrirter Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure die Borsäure verjagt, durch Ammoniak 0,0019 Grm. Thonerde und Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd; das Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak 0,0066 Grm. Kalk *); das Filtrat mit phosphorsaurem Ammoniak 0,382 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

d. 3,533 Grm. mit Barytwasser stark übersättigt, eingetrocknet und geglüht hinterliefsen 0,744 Grm. Rückstand; beim Lösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure hinterblieben unlöslich 0,560 Grm. schwefelsaurer Baryt, worin 0,3768 Grm. Baryt; das Filtrat mit Schwefelsäure geprüft blieb klar, demnach die Differenz = 0,3762 Grm. = BO_3, SO_3, KO, NaO, CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 und Cl minus dem Chloräquivalente Sauerstoff.

Demnach enthalten :

---

*) Durch Weifsglühen des Kalkoxalatniederschlages über der Camphingebläselampe.

100 Theile Mutterlauge (vom Jahre 1850) von Abich mitgebracht :

SO_3	6,715	
Cl	0,118	
NH_3 . . .	1,533	
KO	0,588	
NaO . . .	0,116	
CaO . . .	0,066	
MgO . . .	1,372	
Fe_2O_3 u. Al_2O_3	0,019	(mit Spuren von Mn_2O_3 u. SiO_3)
BO_3 . . .	1,754	

und zwar nach Vertheilung der stärksten Säuren an die stärksten Basen unter Hinzufügung des zur Constitution der Ammoniumoxydsalze gehörigen Wasseräquivalentes :

100 Theile Mutterlauge (vom Jahre 1850) :

NH_4OSO_3 . .	5,328	
$MgOSO_3$ . .	4,116	
$CaOSO_3$ . .	0,160	
$KOSO_3$ . .	1,086	
$NaOSO_3$ . .	0,266	
NH_4Cl . . .	0,178	
NH_4O . . .	0,159	
Fe_2O_3 u. Al_2O_3	0,019	(mit Spuren von Manganoxyd und Kieselsäure)
BO_3 . . .	1,754	
Summe wasserfreier Salze	13,066	
Krystallwasser d. Borsäure	1,357	(falls dieselbe, nach Bindung der 0,159 pC. NH_4O durch stärkere Säuren, krystallisirt abscheidbar wäre)
Anderweitig gebundenes und Lösungswasser	84,577.	

Das Verhältnifs der Salze unter einander variirt stark, offenbar nach Mafsgabe des Weges, den sich die Fumarolen durch den Untergrund der Lagoni bahnen, der verschiedenen Constitution dieses letzteren und der bereits mehr oder minder fortgeschrittenen Zersetzung desselben. So enthielt die von mir am 29. Juni 1855 aus einem Krystallisirbottiche der Fabrik von Monte Cerboli (Larderello) geschöpfte Mutterlauge

im Mittel vom zwei übereinstimmenden, in gleicher Weise ausgeführten Analysen:

Dichtigkeit bei 18° C. im Vacuo = 1,1046.

100 Theile Mutterlauge (am 29. Juni 1855 von mir geschöpft):

SO_3	7,763
Cl	0,073
NH_3	2,927
KO	0,227
NaO	0,225
CaO	0,042
MgO	0,481
Fe_2O_3 u. Al_2O_3	0,011
BO_3	3,094.

Nach analoger Vertheilung der Basen und Säuren, wie oben, demnach

100 Theile Mutterlauge (am 29. Juni 1855 von mir geschöpft):

NH_4OSO_3 . .	9,667	
$MgOSO_3$ . .	1,843	
$CaOSO_3$ . .	0,102	
$KOSO_3$ . .	0,419	
$NaOSO_3$ . .	0,515	
NH_4Cl . . .	0,109	
Fe_2O_3 u. Al_2O_3	0,011	(mit Spur Mn_2O_3 und SiO_3, wie oben)
NH_4O . . .	0,614	
BO_3	3,094	
Summe wasserfreier Salze	16,373	
Krystallwasser d. Borsäure	2,394	(falls dieselbe, nach Bindung der 0,614 NH_4O durch stärkere Säuren, krystallisirt abscheidbar wäre)
Anderweitig gebundenes und Lösungswasser	81,233.	

Constant ist bei beiden nur der überaus geringe Gehalt an Chlorammonium gegenüber der bedeutenden Menge von

schwefelsaurem Ammoniak und dem Doppelsalze dieses letzteren mit schwefelsaurer Talkerde, während die drei Millimeter dicke Schicht reiner krystallisirter Borsäure als natürliches vulkanisches Sublimationsproduct von Volcano in dem kleinen, von Abich mitgebrachten Handstücke auf einer gleich dicken Schicht von Schwefelkrystallen durchsetzten, doch schwefelsäurearmen Salmiaks gelagert ist.

Proben roher Borsäure, wie sie gegenwärtig aus denselben Fabriken über Livorno zu circa einer Million Kilogramm Jahresproduction in den Handel gebracht wird, ergeben bei der Analyse, aufser circa 80 pC. krystallisirter Säure, das schwefelsaure Ammoniak neben dem Doppelsalze desselben mit schwefelsaurer Talkerde in weit höherem Grade, alle anderen Salze der Mutterlauge überwiegend, als in letzterer selbst. Eine Ausnahme davon macht nur der Gyps, dessen kleiner, noch gelöst gebliebener Rest mit etwas Glaubersalz [Glauberit (?)] gleichzeitig oder noch vor der schwefelsauren Ammoniak-Talkerde mit der Borsäure herauskrystallisirt.

Auf die Constitution des Euphotids, des dolomitischen, von ihm durchbrochenen Apenninenkalks in der Nähe vom Monte Cerboli, des Untergrundes der Lagoni selbst und verschiedener Zersetzungsstufen dieses letzteren, sowie Sublimationsproducte der Fumarolen auf dem langen Wege unter der als colossale Abdampfpfanne dienenden gewellten Bleibahn wie an anderen Stellen, werde ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

Dorpat, 22. December 1855.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Dorpat.

1) Ueber zwei neue künstliche Bildungsweisen des Harnstoffs;

von *J. Natanson* aus Warschau.

Es ist schon vor längerer Zeit mehrererseits hervorgehoben worden, dafs das chemische Verhalten des Harnstoffs mit dem eines hypothetischen Amids der Kohlensäure übereinstimmt; weil aber der Harnstoff auf eine den Amiden analoge Weise nicht dargestellt werden konnte, und weil er meistens Verbindungen bildet, in welchen der Zahl der Aequivalente nach ein doppeltes Atom Carbamid enthalten ist, so war die Frage über die Constitution des Harnstoffs bisher unentschieden geblieben. — Die hier folgenden Versuche liefern, wie ich glaube, den vollkommensten Beweis, *dafs Carbamid und Harnstoff identisch sind.*

Behandelt man kohlensaures Aethyloxyd mit Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre bei + 100° C., so wird nur Uräthan gebildet, steigert man aber die Temperatur bis zum Siedepunkt des Uräthans, also bis circa 180°, so wird dieses durch die Einwirkung des überschüssigen Ammoniaks in Harnstoff verwandelt. — Im leeren Theil der Röhre bildet sich ein Sublimat unzersetzten Uräthans, die wässerige Lösung enthält Harnstoff. — Dampft man diese Lösung bis zur Trockne ab und läfst längere Zeit bei 100° stehen, so verflüchtigt sich das Uräthan, und reiner Harnstoff, den man durch die Reaction mit Salpetersäure sogleich erkennen kann, bleibt zurück. — Um das Uräthan vollständig zu entfernen, wascht man den so erhaltenen Harnstoff mit Aether aus, in welchem bekanntlich das Uräthan leicht löslich ist.

Der so erhaltene Harnstoff krystallisirte aus der wässerigen Lösung in nadelförmigen Säulen, aus der alkoholischen in Blättern, — er war in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether, sein Schmelzpunkt wurde bei + 116° beobachtet, sein Geschmack war kühlend; Salpetersäure und Oxalsäurelösung erzeugten in seinen Lösungen sogleich reichliche krystallinische Niederschläge. — Der salpetersaure Harnstoff konnte durch Umkrystallisiren in gut ausgebildeten characteristischen rhombischen Tafeln erhalten werden. — Eine Bestimmung der Oxalsäure im oxalsauren Harnstoff gab bei Fällung mit Chlorcalcium, Verwandeln des oxalsauren Kalks in kohlensauren und dann in schwefelsauren folgende Resultate:

0,287 Grm. Substanz gaben 0,257 Grm. schwefelsauren Kalk, entsprechend 0,1361 Oxalsäure.

		Berechnet		Gefunden
1 Aeq.	wasserfreie Oxalsäure	36	48,00	47,42
1 „	Harnstoff	30	40,00	—
1 „	Wasser	9	12,00	—
		75	100,00.	

Bei einer Bestimmung mit Chlorbaryum, nach der Bunsen'schen Methode, ging zufälligerweise beim Oeffnen der zugeschmolzenen Röhre ein Theil der Flüssigkeit verloren, aber die Zersetzung des Harnstoffs in kohlensauren Baryt und Salmiak wurde dabei beobachtet.

Im Jahre 1838 hat Regnault bei seinen Versuchen über die Einwirkung des Phosgengases auf Ammoniak *) eine weifse Salzmasse erhalten, die sich in ihren Reactionen als eine Mischung von Carbamid und Salmiak verhielt; es war ihm jedoch unmöglich, das Carbamid vom Salmiak zu trennen und zu untersuchen. Da aber die wässerige Lösung

*) Ann. chim. phys. LXIX, 180 (1838).

dieser Mischung durch Salpetersäure nicht gefällt wurde, während beim Hinzubringen von Harnstoff sogleich ein Niederschlag entstand, so folgerte Regnault, dafs in der Mischung kein Harnstoff enthalten, und dafs Carbamid vom Harnstoff verschieden sei. — Die von Regnault angegebenen Reactionen und Thatsachen sind richtig, und doch ist in der weifsen Salzmasse *wahrer Harnstoff* vorhanden. — Die Hauptbedingung zum Gelingen des Versuchs ist die möglichst vollkommene Trockenheit beider Gase; die Schwierigkeit, dieser Bedingung ganz zu entsprechen, ist der Grund, wefshalb sich der Harnstoff im Vergleich zum Salmiak gewöhnlich in geringerer Menge bildet, und dann durch die Reaction mit Salpetersäure, die ziemlich concentrirte Lösungen erfordert, nicht entdeckt werden kann. — Das Phosgengas habe ich bei meinen Versuchen nach der Methode von Hofmann*) mittelst Hindurchleiten von Kohlenoxyd durch siedendes Antimonperchlorid dargestellt und fand dieselbe sehr bequem. — Die beiden Gase wurden in einen getrockneten, geräumigen Ballon hineingeleitet. — Schon durch Auskochen der so erhaltenen Masse mit absolutem Alkohol, Eindampfen des alkoholischen Auszuges zur Trockne, Lösen in wenig kaltem Wasser und Versetzen mit Salpetersäure, kann man die Gegenwart des Harnstoffs nachweisen; spätestens nach einigen Stunden wird salpetersaurer Harnstoff ausgeschieden. — Die ganze Menge des Harnstoffs läfst sich aber erhalten, wenn man die weifse Salzmasse mit überschüssigem Barytwasser versetzt, um den Salmiak zu zersetzen, dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zur Trockne bringt und nun den Harnstoff mit absolutem Alkohol auszieht. — Die alkoholische Lösung wird wieder eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, etwa vorhandene Spuren von Baryt durch

*) Diese Annalen LXX, 139.

kohlensaures Ammoniak ausgefällt und dann der Harnstoff aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch Salpetersäure niedergeschlagen. — Die Entfernung des Baryts durch kohlensaures Ammoniak ist unerläfslich, weil der salpetersaure Baryt in überschüssiger Salpetersäure auch schwerlöslich ist; das überschüssige kohlensaure Ammoniak geht beim Abdampfen gröfstentheils davon und sogar die Gegenwart desselben stört die Reaction keineswegs, da der Ammoniaksalpeter in Salpetersäure sehr leicht löslich ist. — Der so erhaltene salpetersaure Harnstoff, der sich je nach der Menge des in der Lösung enthaltenen Harnstoffs sogleich oder nach einigen Stunden ausscheidet, wurde von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit Fliefspapier getrocknet und bildete nach dem Umkrystallisiren aus einer wässerigen Lösung schöne rhombische Tafeln. In der wässerigen Lösung dieser Krystalle erzeugte Salpetersäure augenblicklich einen weifsen Niederschlag. — Die Krystalle wurden in concentrirter Schwefelsäure gelöst und das beim Erhitzen sich entwickelnde Gas durch einen Kugelapparat mit Barytwasser geleitet; es bildete sich sogleich ein reichlicher weifser Niederschlag, der sich in Essigsäure unter Aufbrausen löste, und da der aus der salpetersauren Verbindung durch kohlensaures Kali und nachheriges Ausziehen mit Alkohol dargestellte Harnstoff in Geschmack, Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen mit dem gewöhnlichen übereinstimmte, so konnten Analysen als weitere Identitätsbeweise unterlassen werden.

Es entsteht hier also der Harnstoff aus drei sogenannten unorganischen Gasen, aus Chlor, Kohlenoxyd und Ammoniak, und wenn wir bedenken, welches Aufsehen vor dreifsig Jahren die Entdeckung Wöhler's, dafs der Harnstoff durch Erhitzen des cyansauren Ammoniaks dargestellt werden kann, erregt hat, so können wir es als einen bezeichnenden Fortschritt der Wissenschaft ansehen, dafs heute die von mir an-

gegebene Bildungsweise, unseren theoretischen Vorstellungen gemäfs, Jedem *ganz einfach und natürlich* erscheinen wird.

---

2) Ueber das Acetylamin : $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$;

von *Demselben*.

Schon früher habe ich die Bildung des Acetylammoniumoxydes aus Chlorelayl und Ammoniak und die Eigenschaften dieser Basis in einer vorläufigen Mittheilung in diesen Annalen beschrieben *). — Vor einigen Monaten habe ich die Untersuchung wieder aufgenommen, und bin jetzt im Stande, einiges Weitere darüber mitzutheilen. — An dem oben citirten Orte wurde schon angegeben, dafs das Acetylammoniumoxyd beim Erhitzen characteristisch riechende Dämpfe ausstöfst; als ich es der trockenen Destillation unterwarf, um die Substanz aufzufinden, welcher der erwähnte, an organische Ammoniake erinnernde Geruch zukommt, kam ich zu dem Resultate, dafs sich das Acetylammoniumoxyd in höherer Temperatur einfach in Acetylamin und Wasser spaltet :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}NO, HO = \left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N + 2\,HO.$$

Das Acetylammoniumoxyd kann zur Darstellung des Acetylamins mit Leichtigkeit rein erhalten werden, wenn man die gelbe Flüssigkeit, die nach der Einwirkung von Chlorelayl und Ammoniak entsteht, bis zur Krystallisation des Salmiaks eindampft, die Mutterlauge von den Krystallen trennt, und mit einem Ueberschufs von Barythydrat zur Trockne

*) Bd. XCII, 48.

bringt. — Das Eindampfen dauert sehr lange, indem die zähe Masse nur langsam bei 100° die letzten Quantitäten Wasser abgiebt. Der trockene, nach dem Erkalten hart werdende Rückstand wird in einen Ballon gebracht, mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei das Acetylammoniumoxyd in Lösung übergeht, und der alkoholische Auszug an einem vor Kohlensäure geschützten Orte zur Trockne gebracht. — Spuren von Baryt können durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt werden. Die so erhaltene Basis bildet eine hellgelbe, geruchlose Masse, die übrigens alle von mir schon früher angegebene Eigenschaften besitzt *).

Bringt man die auf obige Weise erhaltene alkoholische Lösung der Base in eine Retorte, destillirt den Alkohol und etwa vorhandene Spuren von Wasser ab, und steigert dann die Temperatur, so fangen bei + 150° wieder wässerige Tropfen an überzugehen, die alkalisch reagiren, einen sehr schwachen ammoniakalischen Geruch besitzen, und aus Wasser, welches geringe Mengen Acetylamin in Lösung enthält, bestehen. Die Zersetzung nimmt also bei der Temperatur von + 150° ihren Anfang, aber es geht hauptsächlich nur das aus der Spaltung stammende Wasser über, während das Acetylamin, das einen sehr hohen Siedepunkt hat, im Rückstande bleibt. Nachdem das Uebergehen der wässerigen Flüssigkeit spärlich geworden, steigert man die Temperatur bis + 220°. Nun gehen gelbgefärbte, ölig aussehende Tropfen über, die aus fast reinem Acetylamin bestehen. Hat man die Temperatur von 220° überschritten, so ist das Destillat mehr oder weniger braun gefärbt, läfst sich aber leicht durch einmalige Rectification reinigen. Bei einer Temperatur von + 250° scheinen sich schon andere Zersetzungsproducte zu bilden, und die Ausbeute an Acetylamin wird dann gering.

---

*) Diese Annalen XCII, 55.

Man mufs daher, obgleich das Ueberdestilliren des Acetylamins manchmal stundenlang dauert, keinesweges die Temperatur über 220° steigen lassen, wenn man bedeutenden Verlust vermeiden will. Es ist gut, ein so tiefes Oelbad anzuwenden, dafs der gröfste Theil der Retorte vom heifsen Oel bespült wird, weil sonst viel an den Retortewänden hängen bleibt, ohne überzudestilliren; aber auch unter diesen Umständen ist ein geringer kohliger Rückstand in der Retorte kaum zu vermeiden. Das erhaltene Destillat wurde zur Rectification in eine getrocknete Retorte gebracht, darin längere Zeit bei einer Temperatur von 150° erwärmt, um sicher zu sein, dafs die letzte Spur von Wasser übergegangen war, dann die Temperatur rasch gesteigert, und die aus der siedenden Flüssigkeit zwischen 210° und 220° übergehende Portion in einer getrockneten Vorlage besonders aufgefangen. Das so erhaltene, schwach hellgelb gefärbte Fluidum stellte sich als reines Acetylamin : $\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ heraus.

Folgende Bestimmungen wurden damit ausgeführt :

I. 0,214 Grm. Substanz gaben bei einer Verbrennung mit Kupferoxyd (in dem vorderen Theil der Röhre wurde eine 6 Zoll lange Schicht von unter Wasserstoff reducirten Kupferspähnen angebracht) 0,439 Grm. Kohlensäure und 0,218 Grm. Wasser.

II. 0,249 Grm. Substanz gaben bei einer Stickstoffbestimmung mit Natron-Kalk 1,281 Platinsalmiak = 0,0832 Grm. Stickstoff.

Aus diesen Daten leiten sich folgende Zahlen ab :

		Berechnet		Gefunden
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	55,81	55,97
5 „	Wasserstoff	5	11,63	11,31
1 „	Stickstoff	14	32,56	32,26
		43	100,00.	

III. 0,305 Grm. Platindoppelsalz (aus dem wässerigen Destillat durch Versetzen mit Salzsäure, Fällen mit Platinchlorid und Auswaschen mit Alkohol dargestellt) gaben 0,120 Grm. Platin.

IV. 0,258 Grm. Platinsalz aus der reinen Basis dargestellt gaben 0,101 Grm. Platin.

V. 0,454 Grm. Platinsalz aus der reinen Basis gaben 0,181 Grm. Platin.

Diese Daten führen zu folgenden Zahlen:

	Berechnet		Gefunden III.	Gefunden IV.	Gefunden V.
1 Aeq. chlorw. Acetylamin	79,50	31,92	—	—	—
2 „ Chlor	71,00	28,57	—	—	—
1 „ Platin	98,56	39,51	39,34	39,29	39,86.

Das reine Acetylamin ist ein schwach hellgelb gefärbtes, im reinsten Zustande wahrscheinlich farbloses Fluidum von ammoniakalischem, aber eigenthümlichem, lange anhaftendem Geruche. Bei gewöhnlicher Temperatur ist derselbe ziemlich schwach und erinnert an Aldehyd-Ammoniak; die Dämpfe des siedenden Acetylamins erinnern in ihrem Geruch an den des völlig reinen Anilins. Das Acetylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich dickflüssig, während es durch Erwärmen immer dünnflüssiger wird. Sein Siedepunkt liegt bei + 218°. Bei einer Temperatur von + 15° besitzt es ein spec. Gewicht von 0,975. Das Acetylamin wird noch bei — 25° nicht fest. Sein Dampf brennt mit einer weifsblauen Flamme. Es mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, nicht aber mit Aether. Auf getrocknetes Lackmuspapier übt das Acetylamin *gar keine Wirkung aus*, obgleich es dasselbe durchtränkt; bei Zutritt von Wasser wird das Papier nach kurzer Zeit tief gebläut. Der Geschmack des Acetylamins ist caustisch; auf die Haut gebracht macht es dieselbe etwas schlüpfrig. Der Acetylamin kann mit ge-

schmolzenen Natriumkügelchen zusammengebracht werden, ohne dafs die mindeste Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Mit Säuren verbindet sich das Acetylamin unter starker Wärmeentwickelung und bildet dabei Salze, die alle Eigenschaften der von mir früher beschriebenen Acetylammoniumoxydsalze besitzen. Stellt man durch Zusammenbringen von Acetylamin und Schwefelsäure das schwefelsaure Salz dar, fällt dieses aus der wässerigen Lösung durch Alkohol und zersetzt den Niederschlag durch Kalilauge, so kommt der characteristische Geruch des Acetylamins *nicht* wieder zum Vorschein. Das Acetylamin wird also dabei in der Form des geruchlosen Acetylammoniumoxydes ausgeschieden. Durch Wasser wird es nur sehr allmälig in Acetylammoniumoxyd verwandelt, die wässerige Lösung des Acetylamins behält lange den ihr eigenthümlichen Geruch. — An der Luft zieht das Acetylamin Wasser und Kohlensäure an und braust dann mit Säuren auf. Ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab bringt, über Acetylamin gehalten, starke weifse Dämpfe hervor. — Die Dampfdichte des Acetylamins wurde nach einer besonderen Methode, die im folgenden Aufsatze ausführlich beschrieben ist, bestimmt und zu 1,522 gefunden, während die Berechnung, unter Voraussetzung einer Condensation auf 4 Vol., 1,505 giebt.

Folgendes ist das Verhalten des Acetylamins gegen Metallsalze :

Kalk- und Barytsalze werden durch eine wässerige Acetylaminlösung nicht gefällt. — Magnesiasalze werden weifs gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich. — In Zinksalzen erzeugt Acetylamin einen weifsen Niederschlag, der sich leicht im Ueberschufs der Base löst. — Thonerdesalze werden weifs gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschufs des Acetylamins unlöslich. — In Kupfersalzen bringt eine wässerige Acetylaminlösung einen hellgelben Nieder-

schlag hervor, der vom Ueberschufs der Base nicht vollständig gelöst wird, aber eine lasurblaue Farbe dabei erhält; beim Kochen wird dieser Niederschlag nicht verändert. — Bleisalze werden erst beim Erwärmen weifs gefällt. — Eisenoxydsalze werden braun gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich. — In Nickelsalzen erzeugt Acetylamin einen blauen, beim Kochen roth werdenden Niederschlag. — Silbersalze werden weifs gefällt, der Niederschlag löst sich im Ueberschufs des Fällungsmittels sehr leicht auf, wird aber beim leisesten Erwärmen unter Silberreduction zersetzt. — Sublimatlösung wird durch Acetylamin weifs gefällt, der Niederschlag löst sich im Ueberschufs der Base leicht auf. — Saures chromsaures Kali wird durch Acetylamin in neutrales Salz verwandelt, die rothe Farbe desselben wird dabei augenblicklich hellgelb. — Die wässerige Lösung des Acetylamins wird durch Weinsäure, Gerbsäure, Rhodankalium nicht gefällt. Weinsaures Kupferoxyd-Kali wird vom Acetylamin auch beim Kochen nicht reducirt. — Die Acetylammoniumoxydsalze entwickeln beim Erwärmen mit Chlorkalklösung oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eben so reichlich Aldehyd, als bei der von mir schon angegebenen Reaction mit salpetrigsaurem Silberoxyd *).

Das Acetylammoniumplatinchlorid (C_4H_5N, $HCl + PtCl_2$) stellt, frisch gefällt, ein orangegelbes amorphes Pulver dar, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leicht löslich ist; in Alkohol und Aether ist es fast unlöslich. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt. Löst man den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag in wenig warmem Wasser auf, so scheidet sich das Platinsalz beim Erkalten als krystallinisches Pulver aus, das unter dem Mikroscop als ein Gemenge von sehr feinen Nadeln und

*) Diese Annalen XCII, 54.

amorphem Platindoppelsalz erkannt werden kann. Auch aus verdünnten wässerigen Lösungen scheidet sich das Acetylammoniumplatinchlorid bei langsamem Verdunsten in krystallinischen Krusten ab, die aus Drusen der erwähnten Nadeln bestehen.

Derivate des Acetylamins. — Wird Acetylamin mit Jodäthyl erwärmt, so verwandelt es sich in eine braune, halbfeste, durchsichtige Masse, welche ein Jodid der äthylirten Base ist. Dieses Jodid löst sich in Wasser und Kalihydrat scheidet aus dieser Lösung ein braunes Oel ab, welches in Alkohol und Aether löslich ist, Kohlensäure an der Luft anzieht und mit Säuren Verbindungen eingeht, die aber krystallisirt nicht erhalten werden konnten. Aus der chlorwasserstoffsauren Lösung dieses Oels wird durch Platinchlorid ein ziegelrothes amorphes Pulver gefällt. Das braune Oel ist wahrscheinlich Aethylacetylamin : $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Behandelt man Anilin mit Chlorelayl in zugeschmolzenen Röhren bei + 200°, so wird die anfangs farblose Mischung tief blutroth. Oeffnet man die Röhre nach einigen Stunden, so löst sich ein bedeutender Theil der Flüssigkeit in Wasser auf, während Chlorelayl und Anilin für sich darin fast unlöslich sind. Die wässerige Lösung enthält chlorwasserstoffsaure Salze von Anilin und Acetylanilin. Fällt man nun die Flüssigkeit durch Kalilauge, so erhält man ein Gemenge öliger Tropfen von Anilin und eines hellbraunen Niederschlags von Acetylanilin, der aber durch das Kali, unter Dunklerwerden, dann Farbenänderung in Roth und Violett, schnell zersetzt wird. Man kann das Anilin vom Acetylanilin durch Ammoniak trennen, da das letzte dadurch nicht gefällt wird. Dann wird die gelbe ammoniakalische Lösung zur Trockne eingedampft und das chlorwasserstoffsaure Acetyl-

anilin mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung dampft man wieder ein, löst das rothgelbe Salz in wenig Wasser und fällt das Acetylanilin durch Barytwasser. Der nach einiger Zeit entstehende gelbbräunliche Niederschlag mufs schnell abfiltrirt werden, denn er erleidet durch Ueberschufs von Barytwasser, bei längerer Einwirkung desselben, eine ähnliche Zersetzung wie durch Kalilauge. Das so erhaltene, mit Wasser ausgewaschene Acetylanilin stellt ein hellbraunes, geschmack- und geruchloses Pulver dar, das in Alkohol leichtlöslich, in Aether und Wasser unlöslich ist. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt es nicht, sondern bleibt als glänzende, spröde, braune Masse zurück. Das Acetylanilin löst sich in Säuren mit gelbrother Farbe auf. Mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak erwärmt giebt es einen Silberspiegel, mit salpetrigsaurem Silberoxyd entwickelt es reichlich Aldehyd. Das salpetersaure, das schwefelsaure, das chlorwasserstoffsaure und das oxalsaure Acetylanilin lösen sich in Wasser und Alkohol, bleiben aber beim Abdampfen als unkrystallisirbare Massen zurück. Aus der chlorwasserstoffsauren Lösung fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz als braungelbe Flocken. Das Platinsalz ist in heifsem Wasser ziemlich löslich, scheidet sich aber beim Erkalten als amorphes Pulver aus. Der mit Wasser und Alkohol gewaschene Niederschlag gab folgende Platinmengen :

I. 0,103 Grm. Platinsalz gaben 0,031 Grm. Platin.

II. 0,236 „ „ „ 0,070 „ „

Diese Daten führen zu folgenden Zahlen :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
1 Aeq. chlorw. Acetylanilin	155,50	47,83	—	—
2 „ Chlor	71,00	21,81	—	—
1 „ Platin	98,56	30,36	30,09	29,66
	325,06	100,00.		

Das Acetylanilin ist also nach der Formel : $\left.\begin{matrix} C_4 H_3 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$

zusammengesetzt, und seine Bildungsweise läfst sich folgendermafsen ausdrücken :

$$\underset{\text{Chlorelayl}}{C_4H_4Cl_2} + \underset{\text{Anilin}}{2\ C_{12}H_7N} = \underset{\text{chlorw. Anilin}}{C_{12}H_7N,\ HCl} + \underset{\text{chlorw. Acetylanilin.}}{C_{16}H_9N,\ HCl}$$

Auch den Amiden entsprechende Verbindungen werden durch das Acetylamin gebildet. Bringt man Buttersäureäther zu einer alkoholischen Lösung von Acetylammoniumoxyd, oder zu reinem Acetylamin und erwärmt, so erstarrt das Ganze zu einem Brei feiner Krystallnadeln. Dafs diese Nadeln nicht buttersaures Acetylamin, sondern ein Acetylamid der Buttersäure ($C_8H_7O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$) sind, geht daraus hervor, dafs das buttersaure Acetylamin nicht krystallisirt, sondern eine zähe gelbe Masse bildet, dafs Buttersäure weder in einer alkoholischen Acetylammoniumoxydlösung, noch in reinem Acetylamin einen Niederschlag hervorbringt, und dafs beim Hinzubringen von Buttersäureäther zu Acetylamin Alkoholgeruch wahrgenommen werden kann.

Die Vergleichung der Eigenschaften des Acetylamins und des Acetylammoniumoxydes liefert uns einen lehrreichen Beitrag zur Ammoniumtheorie. Die Spaltung in das entsprechende Ammoniak und Wasser erfolgt hier erst bei 150°, während sie beim gewöhnlichen Ammoniumoxyde wahrscheinlich weit unter 0° stattfindet. Die Constitution beider Basen ist aber dieselbe, und ich verliere nicht die Hoffnung, dafs es noch einem Chemiker gelingen wird, manche bis jetzt hypothetische Ammoniumoxyde bei einer niedrigen Temperatur im unzersetzten Zustande zu erhalten. Wir haben gesehen, dafs das Acetylamin alle characteristischen Eigenschaften der Ammoniake, wie Flüchtigkeit, Geruch, Verbindungsfähigkeit mit

Säuren u. s. w. besitzt, dafs es aber auf trockenes rothes Lackmuspapier keine Reaction ausübt, obgleich es dasselbe durchtränkt; dafs es bei Zutritt von Wasser und Säure den sogenannten Ammoniaksalzen entsprechende Verbindungen liefert, dabei aber seinen eigenthümlichen Character völlig einbüfst, indem es durch stärkere Basen als festes, geruchloses, stark alkalisch reagirendes Acetylammoniumoxyd ausgeschieden wird. Diese Verhältnisse können, wie ich glaube, als weitere Stütze für die Richtigkeit der von mir schon einmal ausgesprochenen Meinung *) betrachtet werden, dafs die Ammoniake nur *neutrale* Zersetzungsproducte der Ammoniumoxyde, der eigenthümlichen Basen vorstellen.

Schliefslich mufs ich hier der schon vor längerer Zeit erschienenen Notiz von Cloëz über die Einwirkung von Bromelayl auf alkoholische Ammoniaklösung Erwähnung thun **). Bekanntlich hat Cloëz dabei durch Destillation des gebildeten Bromids mit Kali-Kalk hauptsächlich das zwischen 140 bis 145° siedende Formylamin erhalten und beschrieben; vom Acetylamin ist kaum der Name in der erwähnten Notiz angeführt. Die Bildung des Formylamins in diesem Falle läfst sich vielleicht aus der Zersetzung des Acetylammoniumoxydes durch Kalihydrat ableiten, und diese Ansicht kann dadurch unterstützt werden, dafs ich einmal, nach Anwendung 80procentigen Weingeists statt absoluten Alkohols bei der angeführten Darstellungsweise des Acetylammoniumoxydes, wodurch eine bedeutende Quantität von Barythydrat gelöst wurde, eine viel geringere Ausbeute an Acetylamin und in der ersten Destillationsperiode eine Base erhielt, deren schwefelsaures Salz krystallinisch war, und die Analysen desselben, wie des Platinsalzes zu Resultaten führten, welche näher der Formel

*) Diese Annalen XCII, 57.

**) Instit. XXIII, 243.

des Formylamins als der des Acetylamins standen. Wurde aber reines Acetylammoniumoxyd angewandt, so konnte ich aufser Acetylamin bei dem angegebenen Verfahren keine andere Base erhalten. — Andererseits ist es auch möglich, dafs die Bildung von Formylamin von einem zufälligen Gehalt des Chlor- oder Bromelayls an der Verbindung $C_2H_3Br_3$ herrühren mag.

---

3) Ueber die Anwendung einer Modification der Gay-Lussac'schen Dampfdichtenbestimmungsmethode bei Substanzen mit hohem Siedepunkt;

von *Demselben.*

In der Zeit, wo ich eine Dampfdichtebestimmung des so eben beschriebenen Acetylamins auszuführen im Begriff war, konnte ich über eine, nach dem Verfahren von Dumas zu diesem Versuche kaum hinreichende Menge reiner Substanz verfügen. — Aber auch die Brauchbarkeit der Dumas'schen Methode war in diesem Falle zweifelhaft, weil man befürchten mufste, dafs das Acetylamin wegen seines hohen Siedepunktes (+ 218°) eine Temperatur von 50° über demselben nicht ohne theilweise Zersetzung vertragen würde. — Dem Rathe des Herrn Professors Carl Schmidt zufolge wurde nun der Versuch gemacht, nach einer neuen Methode, die als eine Modification der Gay-Lussac'schen angesehen werden kann, die Dampfdichte des Acetylamins zu bestimmen, und zu diesem Zweck ein besonderer, in Fig. 1 der Tafel dargestellter Apparat construirt. — Mittelst dieser gleich näher zu beschreibenden Vorrichtung gelingt es, das Quecksilber im graduirten Cylinder von oben zu erwärmen, und es wird eine gleichmäfsige Steigerung der Temperatur

bis circa + 300° ermöglicht, ohne dafs man von Quecksilberdämpfen belästigt wird.

A ist ein graduirter Glascylinder von 40 Millimeter Durchmesser und über einen halben Meter Länge, der ganz mit Quecksilber gefüllt und in der Quecksilberwanne *B* aufgestellt ist. Der Cylinder *A* ist von einem Blechcylinder *C* eng umgeben. In einer Entfernung von 40 Millimeter von diesem Cylinder kommt ein zweiter, oben geschlossener, 300 Millimeter langer Blechcylinder *F*, in dessen Deckel zwei in Korken eingefafste Thermometer *a* und *b* so eingelassen werden, dafs sie in verschiedener Höhe dicht am Glase hängen. Der zweite Cylinder ist von einem dritten *E* umgeben, der mit runden Oeffnungen versehen ist, eine Art Kohlenpfanne bildet und einen Durchmesser von 200 Millimeter hat. Alle drei Blechcylinder haben in derselben Richtung 20 Millimeter breite, ihrer ganzen Länge nach hinablaufende senkrechte Einschnitte, *g*, *g'*, *g''*, und der Einschnitt *g'* des Cylinders *F* ist durch zwei in einen Schlitz eingelassene Glasplatten *D* geschlossen. — Man kann auf diese Weise, durch die Glasplatten hindurch, den Stand des Quecksilberspiegels im Glascylinder und den Gang der Thermometer beobachten, — während der Cylinder *E* einen Kohlenofen, der Cylinder *F* ein geschlossenes, von beiden Seiten gleichmäfsig erwärmtes Luftbad bildet, und der Cylinder *C* eine bessere Vertheilung der Wärme im Glascylinder bewirkt.

Ist der graduirte Cylinder mit Quecksilber sorgfältig gefüllt, so läfst man circa 0,100 Grm. der zu untersuchenden Substanz in einer gewogenen Glaskugel auf die Oberfläche des Quecksilbers aufsteigen, und fängt an durch glühende, in die Pfanne *E* hineingebrachte Kohlen, das Luftbad langsam zu erwärmen. Man steigert dann allmälig die Temperatur etwas über den Siedepunkt der Substanz, liest nun bei constanter Temperatur und constantem Quecksilberniveau die

Höhe des letzteren ab, notirt den Barometerstand, die Höhe der Quecksilbersäule über dem Spiegel in der Wanne, und hat somit, indem man das Gewicht der Substanz kennt, alle zur Bestimmung der Dampfdichte erforderlichen Daten.

Zwei Correctionen sind hier von besonderer Wichtigkeit; eine wegen der Tension des Quecksilberdampfes, die zweite wegen der Ausdehnung der Quecksilbersäule. Sie sind einander entgegengesetzt, und die erste von dem beobachteten Barometerstande in Abzug zu bringen, die zweite demselben zu addiren. Die Correction wegen der Ausdehnung des Glases, die in dem Sinne der letzteren ausfällt, mufs auch berücksichtigt werden. Da wir aber keine *genauen* Bestimmungen der Tension der Quecksilberdämpfe bei verschiedenen Temperaturen besitzen, weil die von Avogadro ausgeführten *) schon wegen der geringen Zahl der Beobachtungen auf völlige Genaüigkeit keinen Anspruch machen können, so zog ich es vor, die genannten Correctionen statt durch Rechnung, durch unmittelbare Beobachtung zu ermitteln.

Zu diesem Zweck wurde eine bestimmte Quantität trockner Luft in den Glascylinder *A* über Quecksilber gebracht und die Temperatur gesteigert; dann der Stand der Thermometer und des Quecksilberspiegels genau bei constanter Temperatur notirt und die gefundene Ausdehnung der Luft mit der berechneten verglichen. Auf diese Weise konnte der Einflufs des ganzen Apparates durch directe Versuche bestimmt, und nachdem Beobachtungen in verschiedenen Temperaturen angestellt worden, eine Tabelle für den gebrauchten Apparat entworfen werden. Es zeigte sich aus diesen Bestimmungen, dafs die Tension des Quecksilberdampfes zwischen 100° und 200° gering ist, da die defswegen anzubrin-

*) Ann. chim. phys. XLIX, 369.

gende Correction bei Temperaturen von 100 bis 150° von der Correction wegen Ausdehnung der Quecksilbersäule überwogen wird, und dann etwas höher sich ausgleicht, — dafs aber von 200° an der Einflufs der Tension der Quecksilberdämpfe bedeutender wird, und über + 250° sehr rasch zunimmt, so dafs man ein schnelles Sinken des Quecksilberspiegels im Cylinder wahrnehmen kann. — Ich mufs übrigens bemerken, dafs wegen der bedeutenden Höhe der Quecksilbersäule im Cylinder über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne sich das hier Gesagte auf einen Druck von circa einer halben Atmosphäre bezieht.

Ich gehe nun zu den erhaltenen Zahlen über :

Acetylamin. *)

Gewicht der Substanz	0,080 Grm.
Gewicht des Glasröhrchens	0,482 „
Temperatur der Beobachtung	+ 221° C.
Beobachtete Cubikcentimeter Dampf . .	141.
Höhe der Quecksilbersäule im Cylinder über dem Niveau in der Wanne	350,2 Millim.
Barometerstand	753,2 „

Naphtalin. **)

Gewicht der Substanz	0,435 Grm.
Gewicht des Glasrohrs	1,605 „
Temperatur der Beobachtung	+ 221° C.
Beobachtete Cubikcentimeter Dampf . . .	232,5.
Höhe der Quecksilbersäule im Cylinder über dem Niveau in der Wanne	292,6 Millim.
Barometerstand	747,0 „

*) Das Acetylamin wurde in einem kleinen ausgezogenen Röhrchen hineingebracht, welches ganz gefüllt war.

**) Das Naphtalin geschmolzen in einem Glasrohr, dessen leerer Theil mit Quecksilber gefüllt wurde.

Anilin. *)

Gewicht der Substanz	0,192 Grm.
Gewicht der Glaskugel	0,532 Grm.
Temperatur der Beobachtung	+ 218° C.
Beobachtete Cubikcentimeter Dampf . . .	160,3.
Höhe der Quecksilbersäule im Cylinder über dem Niveau in der Wanne	332,4 Millim.
Barometerstand	769,9 „
Cubikcentimeter der in der Kugel enthaltenen Luft mittelst Wägen des Quecksilbers, welches die Kugel aufnahm, nach Abzug des Anilins	2,48 Cubikc.

Die Correctionen wurden aus folgenden Zahlen abgeleitet :

Cubikcentimeter trockener Luft	93	beim Erkalten des Apparates notirt.
Temperatur der Beobachtung	+ 25° C.	
Höhe der Quecksilbersäule im Cylinder über dem Niveau in der Wanne	386,7 Mm.	
Barometerstand	742,4 „	

Bei der Temperatur von 221°, bei welcher die zwei ersten Bestimmungen (Acetylamin und Naphtalin) ausgeführt wurden, ergaben sich folgende Daten :

Cubikcentimeter Luft	145,1.
Höhe der Quecksilbersäule im Cylinder über dem Niveau in der Wanne	346,6 Millim.
Barometerstand	742,4 „

Die Berechnung giebt für das angegebene Quantum Luft unter dem angeführten Druck und bei der Temperatur von + 221° 138,65 Cubikcentimeter. — Die Differenz beträgt also 6,45 Cubikcentimeter, und da ein Cubikcentimetergrad des angewandten Cylinders eine Länge von 0,6576 Millimeter

*) Das Anilin in einer ziemlich grofsen Glaskugel, deren fünftes Theil es kaum einnahm.

besitzt, so ist am beobachteten Barometerstande die geringe Totalcorrection von — 4,24 Millimeter anzuführen. Bei der Temperatur von + 218°, bei welcher die Zahlen zur Dampfdichtebestimmung des Anilins notirt wurden, gab meine Tabelle eine Totalcorrection von — 4 Millimeter *).

Nach diesen Correctionen erhält man aus den angegebenen Daten folgende Zahlen für die Dampfdichte :

	Berechnet.	Gefunden
Acetylamin	1,505	1,522
Naphtalin	4,508	4,459
Anilin	3,250	3,234.

Die Genauigkeit der Resultate bei der hier beschriebenen Methode der Dampfdichtebestimmung hängt von folgenden Bedingungen ab : 1) die Beobachtungen müssen bei einer *constanten Temperatur* und *unveränderlichem Quecksilberniveau* angestellt werden (ich habe die Thermometer beim Ablesen immer am Niveau des Quecksilberspiegels hängen lassen); 2) der Glascylinder darf nicht zu weit sein, damit die Cubikcentimetergrade so viel von einander abstehen, dafs auch Bruchtheile derselben abgelesen werden können; 3) die Correctionstabelle mufs auf scharfe Beobachtungen basirt sein.

Diese Bedingungen sind leicht zu erfüllen, und dann steht die neue Methode an Genauigkeit der Dumas'schen nicht nach, bietet aber noch manche gewichtige Vortheile dar. Man kann nämlich mit einer sehr geringen Menge Substanz (von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ dessen, was die Dumas'sche Methode erfordert) eine Dampfdichtebestimmung ausführen; dann ist

*) Ich mufs hier bemerken, dafs die Correctionen nicht *völlig* richtig sind, da sich der Druck bei jedem Versuche nicht gleich bleibt, aber die dadurch bedingte Verschiedenheit ist so klein, dafs sie vernachlässigt werden kann. Durch Berechnung erhält man übrigens auch Zahlen, die den durch directen Versuch gefundenen nahe stehen.

es nicht nöthig, die Temperatur 50° über den Siedepunkt der Substanz zu steigern, was bei leicht zersetzbaren Verbindungen von Wichtigkeit ist, endlich ist möglich, mehrere Beobachtungen anzustellen, um aus diesen das Mittel zu nehmen.

Von einer Belästigung mit Quecksilberdämpfen während des Versuchs kann keine Rede sein, da bei einer Temperatur von + 270° im Luftbade das Quecksilber in der Wanne kaum auf einige vierzig Grad erwärmt wird.

Schliefslich mufs ich hier dem Herrn Professor Carl Schmidt öffentlich meinen herzlichsten Dank abstatten für die mir seinerseits bei den hier beschriebenen Arbeiten durch Rath und That zu Theil gewordene Unterstützung.

Dorpat, den 20. December 1855.

Untersuchung einiger Pflanzenproducte aus Indien;

von *J. Stenhouse.*

(Gelesen vor der Royal Society zu London am 6. December 1855.)

(Fortsetzung der S. 180 abgebrochenen Abhandlung.)

II. *Ptychotis ajowan.*

Ptychotis ajowan ist eine zu den Umbelliferen gehörige Pflanze, welche in Ostindien ihrer aromatischen und lösenden Eigenschaften wegen sehr bekannt ist. Ihre Samenkörner, welche denen des Carraway-Samens ähnlich sehen, nur dafs sie kleiner sind, haben einen angenehmen, an den des Thymianöls erinnernden Geruch. Bei wiederholter Destillation dieser Samenkörner mit Wasser wird das darin enthaltene flüchtige Oel leicht erhalten, dessen Menge zwischen 5 und 6 pC. von dem Gewicht des Samens beträgt.

Dieses Oel ist hellbraun gefärbt und riecht angenehm aromatisch. Sein spec. Gewicht ist 0,896 bei 12° C. Ueber-

lässt man das Oel in einer offenen Schale der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich bei niedriger Temperatur allmälig grofse schöne Krystalle aus, welche sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem Stearopten erwiesen, das der verstorbene Dr. Stocks aus Indien brachte und über welches ich vor einiger Zeit eine kurze Notiz *) veröffentlichte.

Bei der Destillation des rohen Oels beginnt es bei 160° C. zu sieden; das Thermometer steigt allmälig bis 220° und das bei dieser Temperatur Uebergehende krystallisirt beim Erkalten. Der Rückstand, welcher nicht sogleich krystallisirt, erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, und die Krystalle haben genau dieselbe Form wie die bei dem freiwilligen Verdunsten erhaltenen; ihr Gewicht beträgt ⅓ bis ¼ von dem des rohen Oels.

Da es hiernach wahrscheinlich war, das Ptychotis-Oel möge wie mehrere andere flüchtige Oele aus einem flüssigen Kohlenwasserstoff und einem weniger flüchtigen sauerstoffhaltigen Stearopten bestehen, versuchte ich die Trennung dieser beiden Bestandtheile.

Der Kohlenwasserstoff. — Der flüchtige Theil des Oels wurde nochmals destillirt und das unter 176° C. Uebergehende besonders aufgefangen. Die Flüssigkeit wurde nach dem Trocknen mittelst Chlorcalciums über Aetzkali destillirt, dann wiederholt mit Natrium behandelt und nochmals vorsichtig rectificirt. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff war vollkommen farblos, zeigte ein starkes Lichtbrechungsvermögen und einen stechenden aromatischen Geruch, welcher von dem des Thymianöls ganz verschieden war. Der Siedepunkt ergab sich zu 172° C.; die Kugel des Thermometers befand sich bei dieser Bestimmung im Dampf der Flüssigkeit. Das spec.

*) Diese Annalen XCIII, 269.

Gewicht war 0,854 bei 12°. Die folgenden Analysen zeigen, dafs diese Flüssigkeit mit Terpentinöl isomer ist.

I. 0,1280 Grm. gaben 0,4145 CO_2 und 0,1335 HO.
II. 0,1765 „ „ 0,5705 „ „ 0,1825 „

			gefunden	
	berechnet		I.	II.
C_{10}	60	88,23	88,31	88,15
H_8	8	11,77	11,59	11,49.

Bei der Behandlung des Oels mit Chlorwasserstoff wurde keine krystallinische Substanz erhalten, sondern eine braune leichtbewegliche Flüssigkeit von ähnlichem angenehmem Geruch wie das Oel selbst.

Das Stearopten. — Ich habe bereits erwähnt, dafs der bei der Destillation des rohen Oels in der Retorte bleibende Rückstand bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei vorsichtiger Rectification begann er bei 218° C. zu sieden; gegen das Ende der Destillation stieg das Thermometer bis über 225°, der gröfsere Theil ging aber bei etwa 222° über. Das zuerst Uebergehende war farblos und roch angenehm aromatisch, aber die später übergehenden Portionen rochen mehr stechend und waren gelblich. Der flüchtigere Theil des Destillats, welcher die bei weitem gröfsere Menge desselben betrug, krystallisirte bei dem Abkühlen, namentlich bei dem Schütteln; bei ruhigem Stehen blieb er während mehrerer Tage flüssig, erstarrte aber sogleich bei dem Eintauchen in eine Kältemischung. Der weniger flüchtige und stärker gefärbte Theil des Destillats konnte selbst in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Die Form der Krystalle des überdestillirten Stearoptens war eine andere, als die des von Dr. Stocks mir übergebenen Stearoptens aus Indien, aber nach dem Auflösen der Krystalle in dem flüssigen Bestandtheil des rohen Oels wurden sie in derselben Form er-

halten, welche jenes Stearopten zeigte. Ganz dieselbe Form zeigten sie auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether. Ich verdanke Prof. Miller in Cambridge die folgende genauere Beschreibung dieser Krystalle.

„*Stearopten, aus dem Oel krystallisirt* (Fig. 2 der Tafel); rhomboëdrische Krystallform; Symbole der Flächen $a = 01\bar{1}$, $r = 100$, $e = 011$. Winkel zwischen den Normalen der Flächen :

aa'	60°0'	*re'*	49°19'
rr'	98 38	*ra'*	40 41

Sehr vollkommene Spaltbarkeit parallel *r*. Die Flächen *e* und *a* sind sehr schmal.

Stearopten, aus Alkohol krystallisirt (Fig. 3); schiefrhombische Krystallform. Symbole der Flächen : $a = 100$, $b = 010$, $c = 001$, $m = 110$, $e = 210$, $r = 111$. Winkel zwischen den Normalen der Flächen :

bc	90°0'	*ma*	49°21'	*rm*	49°22'
ca	103 23	*mb*	40 39	*em*	64 14
ab	90 0	*mc*	98 40	*re*	42 43
ea	42 17	*cm'*	81 20	*rm*	76 36
ec	61 6	*rc*	49 18	*mm'*	81 18.

Die Krystalle sind nach einer auf die Flächen *c* rechtwinkligen Richtung sehr dünn ausgebildet. Es ist bemerkenswerth, dafs, obgleich sie den Character schief-rhombischer Formen zeigen, die Spaltungsrichtungen doch unter einander nahezu unter denselben Winkeln geneigt sind, wie die der vorhergehenden rhomboëdrischen Krystalle. Die Unterschiede liegen innerhalb der wahrscheinlichen Grenze der Beobachtungsfehler, denn da die Krystalle sehr dünn sind und einen Theil ihrer ursprünglichen Oberfläche durch Verdunsten verloren haben, gestatten sie nicht sehr genaue Messungen. In den aus dem Oel abgeschiedenen Krystallen gehen die Spaltungsrichtungen den Flächen *r*, *r'*, *r''* parallel und die Nei-

gung der Normalen zu den Flächen *rr'* ist 98°38'. In den aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen Krystallen gehen die Spaltungsrichtungen den Flächen *o, m, m'* parallel; der Winkel zwischen den Normalen zu den Flächen *mo* ist 98°40', und der Winkel zwischen den Normalen zu der Fläche *m* und der mit *m'* parallelen Fläche ist 98°42'. Ich bin fast geneigt zu glauben, dafs die beiden Arten von Krystallen im wesentlichen auf dieselbe Form zu beziehen sind, da die Abweichungen der Winkel *rr', r'r'', rr''* in die Grenze der Beobachtungsfehler fallen, und dafs sie, abgesehen von Verunreinigungen, dieselbe Zusammensetzung haben."

Folgende Resultate erhielt ich bei der Analyse der verschiedenen Arten dieses Stearoptens :

A. Stearopten aus Indien :

I. 0,2385 Grm. gaben 0,6955 CO_2 und 0,2025 HO;
II. 0,3405 „ „ 0,9910 „ „ 0,2845 „
III. 0,1870 „ „ 0,5440 „ „ 0,1550 „

B. Stearopten, durch freiwilliges Verdunsten erhalten :

0,3355 Grm. gaben 0,9780 CO_2 und 0,2735 HO;

C. Destillirtes Stearopten, aus dem Oel umkrystallisirt :

I. 0,2720 Grm. gaben 0,8015 CO_2;
II. 0,3115 „ „ 0,9175 „

Auf diese Zahlen pafst als einfachste Formel $C_{10}H_7O$, wie die folgende Vergleichung zeigt :

	berechnet		gefunden					
			A.			*B.*	*C.*	
			I.	II.	III.		I.	II.
C_{10}	60	80,00	79,53	79,38	79,34	79,50	80,36	80,33
H_7	7	9,33	9,43	9,19	9,19	9,06	9,09	9,38
O	8	16,67	—	—	—	—	—	—

D. Destillirtes Stearopten, nicht aus dem Oel umkrystallisirt :

I. 0,4125 Grm. gaben 1,1885 CO_2 und 0,3375 HO;
II. 0,3030 „ „ 0,8655 „ „ 0,2475 „

E. Dieselben Krystalle, aus Aether umkrystallisirt und zwischen Fliefspapier ausgeprefst :

I. 0,5915 Grm. gaben 1,7100 CO_2 und 0,4860 HO;
II. 0,2385 „ „ 0,6900 „ „ 0,1975 „

F. Der bei der Destillation zuletzt erhaltene (nicht krystallisirende) Theil :

I. 0,3980 Grm. gaben 1,1195 CO_2 und 0,3395 HO;
II. 0,3875 „ „ 1,0930 „ „ 0,3225 „

Diese Analysen ergeben, auf 100 Th. berechnet :

	D.		*E.*		*F.*	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
C	78,58	78,26	78,84	78,90	76,71	76,92
H	9,09	9,06	9,09	9,20	9,48	9,25.

Es ergiebt sich aus diesen Analysen, dafs das Stearopten bei der Destillation theilweise Zersetzung erleidet, indem der Gehalt an Kohlenstoff sich vermindert.

Die Analysen *D* und *E* sind offenbar mit einer unreinen Substanz angestellt, aber die Resultate der Analysen *F* stimmen in überraschender Weise mit den von der Formel $C_{15}H_{11}O_2$ geforderten Zahlen überein, nach welcher sich 76,92 pC. Kohlenstoff und 9,40 pC. Wasserstoff berechnen. Doch will ich nicht behaupten, dafs diese Formel oder die verdoppelte, $C_{30}H_{22}O_4$, die wahre für diese Substanz sei, obgleich sie in einer sehr einfachen Beziehung zu der Formel des Stearoptens selbst steht, sofern sich erstere Formel auch $3 C_{10}H_6 + 4 HO$, letztere $3 C_{10}H_6 + 3 HO$ schreiben läfst; beide Formeln würden dann verschiedene Hydrate desselben hypothetischen Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_6$ oder $C_{20}H_{12}$ ausdrücken, welcher sich vielleicht durch Destillation des Stearoptens mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten liefse.

Der Schmelzpunkt der aus Indien gebrachten Krystalle lag bei 44°. Die durch Destillation des Stearoptens erhaltenen Krystalle schmolzen theilweise bei 42°. Das spec. Gewicht der ersteren Krystalle war 1,0285.

Alle Versuche, an dem Stearopten basischen oder sauren Character nachzuweisen, gaben negative Resultate. Würde eine alkoholische Lösung der Krystalle mit einer ebensolchen von essigsaurem Bleioxyd gemischt, so entstand kein Niederschlag, und dasselbe war der Fall mit salpetersaurem Silberoxyd und einer ammoniakalischen Lösung desselben. — Das Stearopten löst sich bei gelinder Erwärmung in concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung und purpurner Färbung. Bei längerem Stehen erstarrte die Flüssigkeit zu einer Masse, die sich in Wasser leicht zu einer farblosen, einige rothe ölige Tropfen enthaltenden Flüssigkeit löste; die ölige Flüssigkeit war wahrscheinlich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf einige der dem Stearopten anhängenden Kohlenwasserstoffe gebildet. Nach dem Auflösen jener Masse in einer kleinen Menge heifsen Wassers schieden sich bei dem Abkühlen farblose Krystallblättchen ab. Ich bedauere, dafs die kleine Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz es mir nicht erlaubte, das Aequivalentgewicht des Stearoptens durch die Analyse der hier gebildeten gepaarten Schwefelsäure oder eines ihrer Salze zu bestimmen. Ich erhielt sowohl das Baryt- als das Bleisalz, welche beide krystallisirbar sind, durch Sättigen der gepaarten Säure mittelst kohlensauren Baryts und kohlensauren Bleioxyds; ihre Analyse ergab indessen widersprechende Resultate, da ich diese Salze ihrer geringen Menge wegen nicht rein darstellen konnte.

In meiner schon erwähnten früheren Notiz über das Stearopten wurde angegeben, dafs dasselbe sich bei lange fortgesetztem Digeriren mit concentrirter Salpetersäure auflöst, unter Bildung einer farblosen krystallisirbaren Säure. Diese Säure ist nicht Oxalsäure, noch (wie es wenigstens scheint) eine Nitrosäure; wenigstens giebt sie bei dem Erwärmen mit unterchlorigsaurem Kalk kein Chlorpikrin. Ich vermuthe, dafs

sie eine neue Säure ist, deren genauere Untersuchung ich bald mittheilen zu können hoffe.

Das Stearopten von Ptychotis Ajowan ist nach seinen physikalischen Eigenschaften und nach seiner Elementarzusammensetzung äufserst ähnlich, wenn nicht identisch, mit dem festen Bestandtheil des Thymianöls, welchen Lallemand in seinen neueren Abhandlungen *) über das letztere Oel beschrieben hat. Ich würde hierdurch darauf geführt, das Stearopten in concentrirter Schwefelsäure gelöst mit überschüssigem Manganhyperoxyd zu destilliren. Wie ich voraus sah, gingen aufser Ameisensäure gelbe Tropfen über, welche bei dem Abkühlen grofs-krystallinisch erstarrten, einen eigenthümlichen, etwas an Jod oder Chinon erinnernden Geruch besafsen und in jeder Beziehung sich mit der von Lallemand unter dem Namen Thymoyl beschriebenen Substanz als identisch erwiesen. Bevor Lallemand's Untersuchungen (welche bis jetzt nur auszugsweise bekannt geworden sind) ausführlicher vorliegen, läfst sich wohl nicht mit Gewifsheit darüber entscheiden, ob Thymol und das Stearopten von Ptychotis wirklich identisch sind. Und selbst dann dürfte es vielleicht nöthig sein, noch vollständigere Untersuchungen über dieses Stearopten anzustellen. Doch scheint mir die Identität beider Substanzen, nach der grofsen Uebereinstimmung in den hauptsächlichsten Eigenschaften, sehr wahrscheinlich zu sein. Ich stimme übrigens mit Gerhardt **) darin überein, dafs der von Arppe ***) aus dem Monarda-Oel dargestellte krystallinische Körper als identisch mit Lallemand's Thymol und mit Doveri's †) weniger flüchtigem

*) Compt. rend. XXXVII, 498; XXXVIII, 1022.

**) Traité de chimie organique III, 610.

***) Diese Annalen LVIII, 41.

†) Diese Annalen LXIV, 374.

Bestandtheil des Thymianöls zu betrachten ist. Alle diese Substanzen gaben nahezu dieselbe procentische Zusammensetzung. Doveri beobachtete zwei Siedepunkte, einen bei 175 bis 180° C. und einen zweiten bei 230 bis 235°. Lallemand fand den Siedepunkt seines Thymens bei 165° und erhielt eine flüssige Chlorwasserstoffverbindung. Arppe's krystallinische Substanz aus dem Monarda-Oel schmolz bei 48°, erstarrte bei 38° und kochte bei 224°; die Krystalle waren rhomboëdrisch, mit Winkeln von 97° 30′ und 82° 30′. Das Ptychotis-Oel enthält nach meinen Versuchen einen bei 172° siedenden und eine flüssige Chlorwasserstoffverbindung bildenden Bestandtheil, und einen zweiten krystallisirbaren, bei 44° schmelzenden und bei etwa 222° kochenden Bestandtheil, dessen rhomboëdrische Krystalle nach Prof. Miller den Winkel 98° 38′ ergaben (vgl. S. 310).

Nur zwei Eigenschaften fand ich anders, als Lallemand angegeben; nämlich dafs das Ptychotis-Stearopten aus seinen alkoholischen Lösungen durch Wasser (im flüssigen Zustand) ausgefällt wird, und dafs Kali es nicht auflöst, sondern es nur den flüssigen Zustand annehmen läfst.

Aus dieser Vergleichung läfst sich im Allgemeinen mit ziemlicher Sicherheit schliefsen, dafs das Stearopten aus dem Ptychotis-Oel und der von Lallemand untersuchte krystallisirbare sauerstoffhaltige Bestandtheil des Thymianöls, wenn nicht (wie ich vermuthe) identisch, doch mindestens höchst ähnlich sind *).

---

*) Nachdem ich meine Untersuchung bereits der Royal Society mitgetheilt hatte, wurde vor der Chemical Society ein Aufsatz von Dr. Staines in Bombay über das Ptychotis-Oel gelesen. Dieser Chemiker kam im Allgemeinen zu denselben Schlufsfolgerungen, wie ich. Er betrachtet jedoch den Kohlenwasserstoff in dem Oel nicht als isomer mit Terpentinöl, sondern als $C_{20}H_{14}$. Die von ihm für das Stearopten aufgestellte Formel stimmt mit der von mir gegebe-

III. *Gummi von Gardinia lucida (Roxb.)*. — *Das Decamalee-Gummi von Scind.*

Die Probe von diesem Gummi, welche ich untersuchte, war offenbar sehr alt. Sie bildete eine harte trockene dunkelbraune Masse, in welcher sich viele von einer grünlichgelben Substanz gebildete Flecken zeigten. Sie hatte nur einen schwachen Geruch; auf frischen Bruchflächen oder gelinde erwärmt roch sie indefs ähnlich wie Katzenharn. Eine verhältnifsmäfsig frischere Probe dieses Gummi's, welche ich bei dem verstorbenen Dr. Stocks sah, hatte eine viel weichere Consistenz und einen sehr unangenehmen Geruch. Dr. Stocks theilte mir mit, dafs das frische Gummi in Indien zur Behandlung von Wunden angewendet werde und die Fliegen davon abhalte.

Die Substanz wurde mit starkem Weingeist bis zum Sättigen desselben digerirt. Aus der Lösung schieden sich bei dem Erkalten sogleich einige gelbe amorphe Flocken aus; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde dann im leeren Raum langsam verdunsten gelassen. Nach einigen Tagen schieden sich dünne goldgelbe, bis zu ¼ Zoll lange, sehr glänzende und brüchige Krystalle aus. Ich schlage für diese krystallinische Substanz den vorläufigen Namen *Gardenin* vor. Das Gardenin ist fast unlöslich in kaltem oder heifsem Wasser, ziemlich leichtlöslich in Alkohol und noch löslicher in Aether; die letztere Lösung ist gelb und bei dem Abkühlen derselben scheidet sich das Gardenin wieder in Krystallen aus. Gegenwart von Alkalien oder Ammoniak scheint die Löslichkeit desselben nicht zu vergröfsern. In heifser Salzsäure oder

---

nen überein, und er betrachtet dasselbe als identisch mit Lallemand's Thymol. Doch scheint Dr. Staines die krystallinische Säure nicht bemerkt zu haben, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Stearopten entsteht.

Schwefelsäure ist das Gardenin löslicher als in Wasser, und es wird aus diesen Lösungen auf Zusatz von Wasser anscheinend unverändert ausgefällt. Seine alkoholische Lösung wird durch eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd oder basisch-essigsaurem Bleioxyd nicht gefällt. Das Gardenin wird bei dem Digeriren mit concentrirter Salpetersäure rasch zersetzt, wobei Pikrinsalpetersäure, aber wie es scheint keine Oxalsäure, gebildet wird. Bei der geringen Menge von Rohmaterial, die mir zu Gebote stand, konnte ich leider das Gardenin nicht in hinreichender Menge darstellen, um es zu analysiren und genauer zu untersuchen; doch hoffe ich bald in der Lage zu sein, meine Angaben über diesen Körper vervollständigen zu können, welcher zu den indifferenten krystallisirbaren Harzen zu gehören scheint.

Ueber die Ammoniummoleküle der Metalle;

von *C. Claus.*

Audiatur et altera pars!

Herr Professor Weltzien hat in diesen Annalen meine Ansicht und die dieser angehörigen Formeln über die rationelle Zusammensetzung der ammoniakhaltigen Platinbasen verworfen, und andere Formeln, welche der bisher geltenden Ansicht über diese Körper entsprechen, an die Stelle gesetzt. Weltzien statuirt die Ammoniumtheorie für diese Basen, ich, indem ich eine andere Vorstellungsweise vorziehe, negire sie. Es sei mir nun erlaubt, beide differirende Ansichten hier neben einander zu stellen, damit der Leser entscheiden kann, welche von beiden die gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich habe.

Weltzien hat meine Ansicht aus folgenden Gründen verworfen: erstens, weil sie, nach seinem Dafürhalten, nichts erklärt, und zweitens, weil Wurtz und Hofmann ihre Theorie auf die Platinbasen angewendet haben.

Auf den ersten Satz erwiedere ich: Wenn meine Ansicht, in Formeln ausgedrückt, mit der Genesis und den Metamorphosen der Platinbasen in Einklang gebracht werden kann; wenn sie sich ohne Zwang auf alle bisher bekannten Verbindungen der Art anwenden läfst; so erklärt sie mehr als die Ammoniumtheorie, welche, auf jene Verbindungen angewendet, nicht ausreicht. Gegen den zweiten Satz läfst sich anwenden, dafs, wenn gleich Wurtz und Hofmann in dieser Angelegenheit die competentesten Stimmführer sind; wenn gleich das Einführen von Aetherradicalen in diese Verbindungen sie zu ihrer Hypothese berechtigte, doch Thatsachen in neuester Zeit zur Sprache gekommen sind, welche, wenn sie früher bekannt gewesen wären, diese ausgezeichneten Chemiker gewifs veranlafst haben würden, mit der Anwendung ihrer Hypothese auf die Platinbasen zu zögern. Das Einführen von Aetherradicalen in diese Basen widerstreitet keineswegs meiner Anschauungsweise, denn wenn das gewöhnliche Ammoniak mit Verlust seiner Basicität sich mit Metalloxyden verbinden kann, warum sollte es nicht auch ein Ammoniak können, in welchem Wasserstoffäquivalente durch Aether- oder anderweitige Radicale ersetzt sind*).

---

*) Weltzien legt ein besonderes Gewicht darauf, dafs in die Platinbasen an Stelle des Ammoniaks Aethyl- und Methylamin hineintreten können, und glaubt, dafs dieser Umstand ein sicheres Criterium für die nach dem Ammoniumtypus constituirte Zusammensetzung dieser Basen sei. Man mufs gestehen, dafs in vielen Fällen jenes Verhalten mafsgebend sein kann; namentlich, wenn wir im Anilin und in anderen organischen Basen Wasserstoff durch Aetherradicale eben so leicht, wie im Ammoniak zu ersetzen vermögen, so kann man mit vollem Rechte schliefsen, dafs diese Körper nach

Auf Grundlage dieser beiden Sätze hat nun Weltzien in sehr scharfsinniger Weise seine Formeln für diese widerspenstigen Verbindungen entwickelt, Formeln, welche, wenn Alles bewiesen werden könnte, was sie aussagen, mich sogleich veranlassen würden, meine Hypothese über Bord zu werfen. Leider aber sind sie nur Nothbehelfe zur Rettung der Anwendung der Ammoniumtheorie auf diese Basen; ihnen liegt auch nicht *eine* constatirte Thatsache zum Grunde, sie sind nichts anderes als glücklich gelöste Rechnungsexempel, welche nicht einmal zu einem dem Verfasser günstigen Resultate geführt haben, indem mehrere aufgestellte Formeln gar nicht in die Ammoniumtheorie passen und mit andern consequent durchgeführten Formeln im directen Widerspruche stehen. Kurz, es erhellt aus der ganzen Exposition, dafs sich eine consequente Durchführung der Ammoniumtheorie auf die vorliegenden Thatsachen nicht erzwingen läfst.

Als Belege für diesen Ausspruch mögen nun die Formeln des Verfassers, und die aus ihnen hervorgehenden Consequenzen näher ins Auge gefafst werden.

Das Quecksilberchlorür-Ammoniak $= N\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Hg \\ Hg \end{matrix}\right\}Cl$; das Eisenchlorid-Ammoniak $= N\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Fe \\ Fe \end{matrix}\right\}Cl_3$.

Diese wenigen Beispiele mögen für den Modus des Formulirens genügen. Wird irgend Jemand in diesen Formeln den Typus der Ammoniumverbindungen wieder erkennen?

---

dem Typus des Ammoniaks zusammengesetzt, also Ammoniake mit substituirten Wasserstoffäquivalenten sind. Wenn hingegen Aethyl- und Methylamin sich mit den Platinsalzen auf ähnliche Weise wie das Ammoniak verbinden, also hier für Ammoniak vicariren, so ist das ein Beweis mehr für die homologe Zusammensetzung der Amine mit dem Ammoniak, keineswegs aber ein Beweis für die Ammoniumnatur der ganzen Verbindung. H. Rose hat die Verbindung 5 NH_3, PCl_5 dargestellt. Es ist höchst wahrscheinlich, wenn nicht gewifs, dafs ein Körper 5 C_2H_7N, PCl_5 darstellbar ist. Wer könnte wohl behaupten, dafs der letztere Körper eine Ammoniumverbindung sei!

Diese Verbindungen sind sehr leicht abgefertigt worden, weil der Verfasser offenbar in ihnen eine seiner Anschauungsweise ungünstige Zusammensetzung gefunden hat. Er spricht sich auch darüber aus, indem er bemerkt: „man könnte das Quecksilberchlorür-Ammoniak als eine Verbindung von einem Moleküle Quecksilberammonium und ein Aequivalent Quecksilber auf ein Aequivalent Chlor enthaltend, betrachten. In ähnlicher Weise wäre dann auch die Verbindung des Ammoniaks mit dem Eisenchlorid constituirt". Also jene Formeln sollen eine ähnliche Constitution anzeigen !!

Es folgen nun die Formeln solcher Verbindungen, welche nur bei Annahme gewisser Voraussetzungen als zum Ammoniumtypus gehörend angesehen werden können.

$$CoCl + 2\,NH_3 = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ NH_4 \\ Co \end{matrix}\right\}Cl; \qquad PtCl + 2\,NH_3 = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ NH_4 \\ Pt \end{matrix}\right\}Cl.$$

$$PdCl + 2\,NH_3 = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ NH_4 \\ Pd \end{matrix}\right\}Cl.$$

$$PtCl + NH_3 = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Pt \end{matrix}\right\}Cl; \qquad PtO,\ NH_3 + SO_3 = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Pt \end{matrix}\right\}O + SO_3.$$

$$PtCl_2 + NH_3 = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Pt \end{matrix}\right\}Cl_2; \qquad PtO_2,\ NH_3 + 2\,SO_3 = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Pt \end{matrix}\right\}O_2 + 2SO_3.$$

$$\text{Das Salz von Grofs } PtCl_2 + 2\,NH_3 = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ NH_4 \\ Pt \end{matrix}\right\}2\,Cl.$$

Besonders merkwürdig sind die Basen formulirt, welche mehr als 2 Aeq. Ammoniak enthalten.

$$\text{Rhodiumbase u. ihre Salze } Rh_2O_3,\ 5\,NH_3 : \left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ NH_4 \\ Rh \end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix} H \\ NH_4 \\ NH_4 \\ Rh \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}O_3. \qquad \text{Iridiumbase } Ir_2O_3,\ 5\,NH_3 : \left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ NH_4 \\ Ir \end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix} H \\ NH_4 \\ NH_4 \\ Ir \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}O_3.$$

Luteokobaltiaksalz
$Co_2O_3, 6NH_3 + 3SO_3$:

$$\left.\begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{l} H \\ NH_4 \\ NH_4 \\ Co \end{array}\right. \\ N\left\{\begin{array}{l} H \\ NH_4 \\ NH_4 \\ Co \end{array}\right. \end{array}\right\} O_3 + 3SO_3 = \left.\begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{l} H \\ H \\ NH_4 \\ Co \end{array}\right. \\ N\left\{\begin{array}{l} H \\ NH_4 \\ NH_4 \\ Co \end{array}\right. \end{array}\right\} O_3 + 3SO_3 + NH_3.$$

Auch diese geringe Zahl von Beispielen möge genügen. Diese Formeln, welche in höchst complicirter Form die besprochenen Verbindungen in eine ganz neue Ammoniumtheorie hineinzwängen, können nicht als Ausdruck ihrer Zusammensetzung angesehen werden, wenn man nicht zugleich folgende Voraussetzungen als wahr annimmt.

1) Dafs es ein Ammonium giebt, in welchem Wasserstoff durch Metalläquivalente ersetzt werden kann.

2) Dafs neben der Ersetzung des Wasserstoffs durch Metall auch Ersetzungen durch Ammonium möglich sind, und zwar ohne Einschränkung bis zur gänzlichen Ersetzung allen Wasserstoffs, so dafs es Ammoniume geben könne, welche in einem Aequivalente 2 bis 6 und noch mehr Stickstoffäquivalente enthalten können.

3) Dafs ein Aequivalent metall- oder ammoniumhaltiges Ammonium sich mit einem oder 2 Aeq. Sauerstoff zu einem Ammonium-Protoxyd und -Deutoxyd verbinden und respective 1 oder 2 Aeq. Säure sättigen könne.

4) Dafs 2 Aeq. eines Ammoniums, in welchem Wasserstoff theils durch Metall, theils durch Ammonium ersetzt ist, sich mit 3 Aeq. Sauerstoff zu einem Sesquioxyde vereinen und Salze, den gewöhnlichen Sesquioxydsalzen ähnlich, zu bilden vermögen.

5) Dafs das Ammoniak, indem es auf die Chloride, Oxyde oder Sauerstoffsalze gewisser Metalle und auch gleichzeitig auf sich selbst einwirkt, einer Unzahl von Metamorphosen unterliegen, zu Ammonium werden, und nun Substitutionen der complicirtesten Art veranlassen kann.

Die erste Annahme, obgleich sie durch keine Thatsache bewiesen ist, hat noch einige Wahrscheinlichkeit für sich, aber nur im Sinne der Ammoniumtheorie, denn nur die metallhaltigen Ammoniakverbindungen haben dazu die Veranlassung gegeben. Findet sich nun eine andere befriedigendere Erklärung für diese Verbindungen, so fällt jene Annahme von selbst zusammen. . . . .

Alle übrigen Voraussetzungen sind weder in der Ammoniumtheorie, wie sie bisher bestanden hat, noch durch irgend ein thatsächliches Factum begründet; sie sind einer lebhaften Phantasie entnommen, um die Zusammensetzung unserer Verbindungen zu formuliren. Wenn diese willkürlichen Voraussetzungen bewiesen werden könnten, wie würde sich dann der Gesichtskreis der Ammoniumtheorie erweitern, und den Bewunderern derselben zum herrlichsten Triumphe dienen. Dafs aber dazu wenig Aussicht vorhanden ist, beweisen schon jene zuerst angeführten Formeln, welche sich auf keine Weise hineinfügen wollen. Diese Voraussetzungen tragen im Gegentheile den Keim des Todes in sich, weil sie einer entgegengesetzten Richtung zu gravitiren.

Betrachten wir hingegen das Verhältnifs der Ammoniumtheorie zu den in der Natur fertig gebildeten und künstlich erzeugten organischen Basen, so finden wir hier eine vollkommene Analogie in der Zusammensetzung, in dem Verhalten und in den meisten Beziehungen der Salze dieser Basen mit den gewöhnlichen Ammoniaksalzen. Jede neue Entdeckung bestätigt nur diese Analogie. Fast jede Substitution, welche in dem Ammoniake oder seinen Salzen erzielt werden kann, läfst sich an den organischen Basen nachweisen, nicht etwa auf dem Papier gemachte Substitutionen, sondern durch das untrügliche Experiment erzielte. Wir können nach Willkür diese Substitutionen beschränken oder erweitern

Alle Salze organischer Basen haben eine homologe Reihe in den gewöhnlichen Ammoniaksalzen, denn:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N + Cl = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + Cl = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + Cl.$$

Kurz, auf ihr Verhalten und ihre Zusammensetzung findet die Ammoniumtheorie ihre vollkommene Berechtigung. Nun finden wir aber unter der grofsen Zahl genau untersuchter organischer Basen kein einziges Beispiel, an welchem nachgewiesen werden könnte, dafs die Annahme eines Ammoniums, in welchem H durch NH_4 ersetzt wäre, noch weniger eines Ammoniums mit 2 bis 3 Aeq. Sauerstoff als Ammoniumoxyd, gerechtfertigt sei. Hat irgend Jemand ein gewöhnliches Ammoniaksalz der Art dargestellt? So lange man nicht in das Ammoniak oder in seine Salze Ammoniumäquivalente einzuführen vermag, ist die Annahme solcher Substitutionen von der Hand zu weisen. Wie leicht müfste sich nicht nach der Ammoniumtheorie ein Salmiak bilden können, in welchem 2 Aeq. Stickstoff enthalten sind, wenn Platinchlorür-Ammoniak und Salmiak gleiche Constitution hätten; denn eben so leicht wie aus:

$$\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}N + Cl \text{ mit } NH_3 \text{ die Verbindung } \left.\begin{matrix}NH_4\\H_2\\Pt\end{matrix}\right\}N + Cl$$

entstehen kann, müfste sich auch aus:

$$\left.\begin{matrix}H_3\\H\end{matrix}\right\}N + Cl \text{ mit } NH_3 \text{ die Verbindung } \left.\begin{matrix}NH_4\\H_3\end{matrix}\right\}N + Cl$$

bilden können.

Ja, es müfste sich auf diese Weise, bei weiter gehenden Schlufsfolgerungen auf dieser unsicheren Basis, ein Salmiak bilden können, welcher in einem Aequivalente 3 Aeq. Chlor und 10 Aeq. Stickstoff enthielte; denn es läfst sich sehr leicht folgende Formel aufs Papier schreiben:

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}NH_4\\NH_4\\NH_4\\NH_4\end{array}\right\}N\\\left.\begin{array}{l}NH_4\\NH_4\\NH_4\\NH_4\end{array}\right\}N\end{array}\right\} + Cl_2 = \left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}NH_4\\H\\H\\Rh\end{array}\right\}N\\\left.\begin{array}{l}NH_4\\NH_4\\H\\Rh\end{array}\right\}N\end{array}\right\} + Cl_2 = \text{Chlorverbindung der Rhodiumbase.}$$

Dieser Salmiak wäre in der Reihe der gewöhnlichen Ammoniaksalze das Analogon von der Chlorverbindung der Rhodium- und der Iridiumbase, ferner von dem Chloride des Roseokobaltiaks Fremy's; denn es ist nach dieser Art zu formuliren ganz gleichgültig, ob man ein, zwei oder alle Aequivalente des Wasserstoffs im Ammonium durch Ammonium substituirt.

Dafs die Ammoniumtheorie für die besprochenen Verbindungen nicht ausreiche, haben auch andere Chemiker aufser mir, welche sich *practisch* mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, eingesehen. Fremy hat für seine merkwürdigen ammoniakhaltigen Kobaltsalze diese Theorie nicht in Anspruch genommen, sondern durch die Benennung „*Kobaltiake*“ auf eine Anschauungsweise ihrer Zusammensetzung hingedeutet, welche mit der meinigen übereinstimmt. Anderson *), nachdem er seine Versuche über das Zersetzungsproduct des Chlorpyridins mit Platinchlorid, eine neue Platinbase, besprochen hat, schliefst mit der Bemerkung : „Die Ansichten, welche man bisher über diese Basen gehabt hat, müssen etwas geändert werden“. Auch Otto in seinem vortrefflichen Lehrbuche, zweite Auflage, weist auf einige Uebelstände der Anwendung jener Theorie auf die Platinbasen hin, und in der dritten Auflage schliefst er sich entschieden meiner Ansicht an. Sehen wir endlich noch, was der Begründer der Formeln für die Platin-

*) Diese Annalen XCVI, 205. Wenn das Doppelsalz von chlorwasserstoffsaurem Pyridin mit Platinchlorid = $C_{10}H_6NCl + PtCl_2$ längere Zeit mit Wasser gekocht wird, so verwandelt es sich unter Austritt von HCl in die Chlorverbindung einer neuen Platinbase, in $C_{10}H_5NPt + Cl_2$. Abermals ein Factum, das für meine Ansicht spricht.

basen im Sinne der Ammoniumtheorie und der Substitutionen mit NH_4, Hofmann*), darüber sagt, so gewinnen wir die Ueberzeugung, dafs auch er auf diese Formeln keinen grofsen Werth gelegt hat, denn, indem er über die erste Reiset'sche Base discutirt, spricht er sich auf folgende Weise aus: „Wir haben im Augenblick keinen Anhaltspunkt zu einer bestimmten Ansicht über die Art und Weise, wie dieses Ammoniakäquivalent mit dem Platosammoniumoxyde verbunden ist. Wendet man auf diese Körper die Bemerkung Graham's an, dafs das Ammoniak, wenn es sich direct mit wasserstoffhaltigen Körpern verbindet, als Ammonium betrachtet werden kann, welches 1 Aeq. Wasserstoff vertritt, so könnte man das Platosamin als ein Ammonioplatosammoniumoxyd ansehen, zusammengesetzt nach der Formel $\left.\begin{matrix}H_2\\NH_4\\Pt\end{matrix}\right\}NO$. *Es kann indefs nicht geleugnet werden, dafs diese Anschauungsweise weiterer experimenteller Bestätigung bedarf*". Graham hatte zu dieser Bemerkung vollkommen recht, wenn er dabei HS, HCl, HCy im Auge hatte, ob diese aber auf ein schon fertiges Ammonium ihre Anwendung haben könne, ist sehr zu bezweifeln. Ferner sagt Hofmann an einer anderen Stelle, welche auch Weltzien anführt**): „er gebe gern zu, dafs hier die Theorie dem Versuche etwas vorauseile, und dafs er in seiner Bewunderung für das Ammonium zu weit ginge".

Es geht nun aus dem bisher Angeführten und aus den neueren Thatsachen zur Genüge hervor, dafs eine andere Ansicht über die Zusammensetzung dieser Körper gerechtfertigt ist, vorausgesetzt, dafs diese Ansicht die Widersprüche

*) Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig und Poggendorff, Supplementband, 1850, S. 473.

**) Diese Annalen LXXIX, 11.

der früheren beseitigt, mit allen bisher bekannten Thatsachen in Einklang gebracht, und auf alle hierher gehörigen Verbindungen, ohne der Wissenschaft Zwang anzuthun, ausgedehnt werden kann. Eine solche Ansicht habe ich in meinen Beiträgen zur Chemie der Platinmetalle durch die darin aufgestellten Formeln anzubahnen versucht, wenn gleich nicht ihrem ganzen Inhalte nach ausgesprochen. Es lag mir besonders daran, den Ausspruch des Experimentes in den Vordergrund zu stellen; die Consequenzen ergeben sich dann von selbst. Dieser Ausspruch läfst sich in folgende drei Sätze zusammenstellen: 1) Wenn mehrere Aequivalente Ammoniak (von 2 bis 6) mit einem Aequivalente gewisser Metallchloride sich verbinden, so entstehen neutrale Körper, in welchen die basische Eigenschaft des Ammoniaks vernichtet ist, und zugleich das Ammoniak weder durch die gewöhnlichen Mittel nachgewiesen, noch durch Doppelzersetzung eliminirt werden kann. Hieraus folgt nun, dafs sich das Ammoniak hier in einem andern Zustande als in den gewöhnlichen Ammoniaksalzen befindet. Diesen Zustand habe ich den passiven, im Gegensatze zum activen, alkalischen in den Ammoniaksalzen, genannt, wo es leicht nachgewiesen und durch andere Basen ersetzt werden kann. Diese Bezeichnungsweise ist eine zufällige, mit der ich keine weitere theoretische Ansicht verbinde und deren Beibehaltung ich für die Wissenschaft keineswegs beanspruche *). — 2) Wenn das Chlor in diesen Verbindungen durch Sauerstoff ersetzt wird, so erhält man kräftige Sauerstoffbasen, deren Sättigungscapacität sich stets nach den in ihnen enthaltenen Sauerstoffäquivalenten, nicht aber nach der Aequivalentenzahl des in ihnen vorkommenden Ammoniaks richtet. — 3) Die Zahl der

---

*) Weltzien hat auch über diesen unschädlichen Ausdruck den Stab gebrochen.

in diese Körper hineintretenden Ammoniakäquivalente ist keine zufällige; sie richtet sich, wie aus einigen Facten hervorgeht, nach der Zahl der Wasseräquivalente, die in den Hydraten der Metalloxyde, welche mit dem Ammoniak solche Verbindungen eingehen können, enthalten sind. Dieser Satz, so wichtig er ist, kann aus Mangel an der gehörigen Zahl von Facten noch nicht als ein allgemein gültiger angenommen werden.

Besprechen wir jetzt die Folgerungen, welche aus diesen Sätzen sich ziehen lassen. Das Ammoniak ist also in diesen Verbindungen auf eine andere Weise gebunden, als in den Ammoniaksalzen; darüber sind alle Parteien einig. Dafs es nicht im Zustande eines Ammoniums mit ersetzten Wasserstoffäquivalenten sein kann, haben die neuen Basen mit 5 Aeq. Ammoniak, vorzugsweise aber die in ihnen vorkommenden 3 Aeq. Sauerstoff bewiesen. Es können daher auch diese Basen nicht mit dem Ammoniumoxyde, ihre Salze nicht mit den Ammoniumoxydsalzen verglichen werden. Vergleichen wir sie aber mit den Metalloxyden, so stellt sich eine so schlagende Analogie heraus, dafs kein einziges Factum aufgefunden werden kann, das dieser Analogie widerspricht, denn es verhalten sich diese Basen in chemischer Beziehung gerade so, wie die Metalloxyde selbst, welche in ihnen enthalten sind. Wenn das Metall, welches in diesen Körpern vorkommt, zwei Oxydationsstufen hat, so können wir auch zwei verschiedene, diesen Oxydationsstufen entsprechende, ammoniakhaltige Basen darstellen, welche sich wie die Oxyde selbst verhalten, indem sie je nach ihrem Sauerstoffgehalte 1 oder 2 Aeq. Säure sättigen. Wenn das Metall vorzugsweise ein Sesquioxyd mit 3 Aeq. Sauerstoff bildet, so erhält man auch Basen von dieser Zusammensetzung, und auch diese sättigen, wie ihre Oxyde, 3 Aeq. Säure. Diese Basen können, wie aus den von Fremy und Gerhardt dargestellten Salzen der Art nachgewiesen werden kann, aufser den

gewöhnlichen neutralen auch *basische* Salze bilden. Kurz, es verhalten sich diese Körper wie die Metalloxyde, und das Ammoniak ist dabei in Wahrheit *passiv*. Diese wichtigen, mafsgebenden Verhältnisse sind von den Chemikern bisher wenig beachtet worden, theils weil noch zu wenig Thatsachen vorlagen, theils weil man von der anziehenden Ammoniumtheorie zu sehr gefesselt war. Im Angesichte der neuen Facten aber ist diese schöne Theorie für die Platinbasen unmöglich geworden. Denn wer könnte wohl behaupten, dafs es basische Ammoniumoxydsalze, dafs es ein Ammoniumsesqui- und Bioxyd giebt.

Es unterliegt wohl, wie gesagt, keinem Zweifel mehr, dafs das Ammoniak in einer anderen Weise als nach Art eines Ammoniums mit substituirten Wasserstoffäquivalenten in diesen Verbindungen vorkomme. Aber was für eine Weise mag das sein?

Nach dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft scheint mir kein anderer Ausweg übrig, als anzunehmen, dafs das Ammoniak hier in *gepaarter* Verbindung vorkomme, und dafs die Radicale dieser Verbindungen mit Ammoniak gepaarte Metalle sind. Diese Annahme enthält nichts der Wissenschaft Fremdartiges; der Begriff der Paarung ist in sie eingeführt worden, und das Verhalten des Ammoniaks in diesen Verbindungen entspricht diesem Begriffe. Das Neue und Ungewöhnliche ist der Paarling selbst, das Ammoniak, welches zum ersten Male hier als solcher auftritt. Solche Paarungen mit Metallen gehören nicht zu den ungewöhnlichen Erscheinungen; haben wir doch eine namhafte Zahl ähnlich constituirter Metallverbindungen mit Aetherradicalen, wie das Kakodyl, Stannäthyl, Hydrargyro-Methyl und -Aethyl u. s. w. Die meisten derselben enthalten mehr als ein Aequivalent des Paarlings auf ähnliche Weise, wie die Platinbasen das Ammoniak. Kann man dem Ammoniak die Functionen eines Radicals absprechen?

ich glaube nicht; denn wenn Thatsachen wie die unserigen vorliegen, so kann man es mit gleichem Rechte ein Radical nennen, wie das Ammonium. Dafs eine Nebeneinanderstellung des Ammoniaks mit den Aetherradicalen nichts Absurdes in sich schliefst, beweist der Umstand, dafs die Oxyde jener kohlenwasserstoffhaltigen Metalle sich auch so verhalten wie die Oxyde selbst, wie die ammoniakhaltigen Platinbasen. Es ist nicht gar lange her, als Dumas bei Aufstellung seiner ersten Aethertheorie das Ammoniak mit dem Aetherin in Parallele stellte.

Es hat daher die Hypothese der Paarung der Ammoniakäquivalente in diesen Basen eine eben so berechtigte inductive Grundlage, als die Hypothese der Ammoniummoleküle. Sie hat aber vor der letzteren den Vorzug, dafs sie ohne sonstige hypothetische Voraussetzungen die Genesis und Metamorphosen, kurz, alle Erscheinungen auf eine viel genügendere Weise erklärt, als jene Ansicht. Auch läfst sie sich ohne Zwang auf alle hierher gehörigen Verbindungen anwenden und stellt der Aufstellung der Formeln keine Schwierigkeit entgegen. Sie lehrt uns ferner eine neue, bisher noch nicht beachtete Beziehung des Ammoniaks kennen, deren Tragweite eine sehr bedeutende werden könnte.

Als Belege für das Angeführte möge Folgendes dienen:

Die nichtssagenden Formeln von $N\left\{\begin{matrix}H_3\\Hg\\Hg\end{matrix}\right\}Cl$ und $N\left\{\begin{matrix}H_3\\Fe\\Fe\end{matrix}\right\}Cl_3$ verwandeln sich in $NH_3,\frown Hg_2 + Cl$ und $NH_3,\frown Fe_2 + Cl_3$, ferner $N\left\{\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}Cl_2$ und $N\left\{\begin{matrix}H_2\\NH_3\\Pt\end{matrix}\right\}Cl_2$ in $NH_3,\frown Pt + Cl_2$ und $2\ NH_3,\frown Pt + Cl_2$.

$$\left.\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H_3\\NH_4\\Rh\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}H\\NH_4\\NH_4\\Rh\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}Cl_3 \text{ in } 5\ NH_3,\frown Rh_2 + Cl_3.$$

So viel in Beziehung der Formeln; das Folgende in Beziehung der Erklärung der Erscheinungen.

Das Salz von Magnus $NH_3, \frown Pt + Cl$, welches sich höchst indifferent gegen verdünnte Säuren und Alkalien verhält, löst sich mit der gröfsten Leichtigkeit mit hellgelber Farbe in sehr verdünntem Chlorwasser auf. Der Grund dieser Erscheinung läfst sich nach der Ammoniumtheorie nicht leicht auffinden, während nach der anderen Ansicht man leicht einsieht, dafs das Chlor das schwerlösliche, grüne Platinchlorür in das leichtlösliche gelbe Platinchlorid verwandelt, ganz unabhängig von dem darin vorkommenden Ammoniak. Es geht jenes Salz geradezu in die Verbindung $NH_3, \frown Pt + Cl_2$ über, die aus der Lösung in hellgelben Krystallen erhalten werden kann. Behandelt man das Salz von Magnus mit einem Ueberschufs von starkem Chlorwasser, so beginnt neben der Umwandlung des Chlorürs in Chlorid, unter Entwicklung von Chlorstickstoff, die Zersetzung des Paarlings, des Ammoniaks, und das Endresultat der Einwirkung ist freies Platinchlorid, Salzsäure und etwas Platinsalmiak. — Wird das grüne Salz längere Zeit mit Ammoniak behandelt, so tritt noch ein zweites Aequivalent Ammoniak in die Verbindung, und diese löst sich zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der das Salz von Reiset, die Chlorverbindung seiner ersten Base $= 2NH_3, \frown Pt + Cl$ erhalten werden kann *). Behandelt man dieses Salz vorsichtig mit Chlorwasser, so geht es, indem das Chlorür zu Chlorid wird, in die sogenannte Chlorverbindung der Base von Grofs über. Bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors wird ein Aequivalent des Paarlings

*) Dieses Salz befindet sich mit Chlorammonium in ziemlicher Menge in der Mutterlauge, welche man bei der Darstellung des Salzes von Magnus erhält; neben diesem Salze kann man durch gewisse Manipulationen auch die weifse und rothe, dem Salze von Magnus isomere Verbindung von Peyrone gewinnen.

unter ähnlicher Erscheinung wie oben zerlegt, und man erhält abermals das früher erwähnte Salz $NH_3, \frown Pt + Cl_2$ und dieses wird endlich in Platinchlorid und Platinsalmiak zerlegt. Wie einfach und folgerecht ist hier die Erklärung des Vorganges. Versuchen wir aber diese Erscheinungen im Sinne der Ammoniumtheorie zu erklären, so stofsen wir auf selbstgemachte Schwierigkeiten. Das Chlorammonium, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch Platin ersetzt ist $= \left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\} N, Cl$, geht bei der Einwirkung des Chlors in $\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\} N, Cl_2$, in ein Chlorammonium über, das zwei Aequivalent Chlor enthält. Diese Erklärung ist nicht im Einklange mit der Ammoniumtheorie, denn in dieser ist bisher kein Salmiak der Art aufgestellt worden. Wenn ferner auf jenes Chlorammonium mit einem Aequivalent Chlor, Ammoniak einwirkt, so soll der absonderliche Fall eintreten, dafs das Ammoniak einem schon fertigen Ammonium Wasserstoff entziehen soll, um selbst zu Ammonium zu werden und diesen Wasserstoff zu ersetzen. Es wiederholen sich die unerklärlichen Erklärungen bei weiterem Verfolge des Herganges. Und diese Ansicht soll, nach Weltzien's Meinung, Alles erklären, die meinige aber nichts!!

Der dritte Satz, wenn er sich in Zukunft als ein allgemein gültiger bewähren sollte, würde von besonderem Interesse sein, er würde uns der Ursache näher bringen, welche die Metalloxyde bestimmt, in einem Falle sich mit ein bis zwei, in einem anderen mit mehreren Aequivalenten Ammoniak zu paaren. Dieser Umstand würde abhängig sein können von einem gesetzmäfsigen Verbindungstypus, welcher sich in den Verbindungen der Metalloxyde mit Wasser und Ammoniak offenbart. Auf alle Fälle ist die Uebereinstimmung des ungewöhnlich zusammengesetzten Rhodiumsesquioxydulhydrates $= Rh_2O_3 + 5$ aq. mit $Rh_2O_3 + 5\ NH_3$ sehr merkwürdig. Höchst wahrscheinlich enthält das Iridiumsesquioxy-

dulhydrat Ir_2O_3 auch 5 Aeq. Wasser *), dem sich noch das Chromoxydhydrat $Cr_2O_3 + 5$ aq. anreiht, so dafs diese Zahl von Wasseräquivalenten nicht als isolirte Thatsache dasteht. Aus der Zusammensetzung der Platinbasen in Verbindung der eben besprochenen Thatsachen läfst sich nun der Schlufs ziehen, dafs die Oxyde der Platinmetalle Hydrate mit wechselndem Wassergehalte bilden können, weil ein Aequivalent eines Oxydes sich mit einem oder 2 Aeq. Ammoniak zu Basen vereinigen kann. Man müfste daher die Hydrate $PtO + HO$, $PtO + 2HO$, $PtO_2 + HO$ und $PtO_2 + 2HO$ darzustellen suchen. Dafs ein und dasselbe Metalloxyd mit Wasser sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden kann, hat sich während meiner Arbeit mit den Platinmetallen auf entschiedene Weise herausgestellt, denn aufser dem hellgelben Rhodiumsesquioxydulhydrate und dem hellgraugrünlichen des Iridiums giebt es noch von beiden Metallen schwarze Hydrate derselben Oxydationsstufe, welche man erhält, wenn man die respectiven Chlorverbindungen unter Concurrenz von Alkohol mit Kali zersetzt **). Diese Hydrate sind noch nicht

*) Das Iridiumsesquioxydulhydrat ist mir bisher nicht gelungen in reinem Zustande darzustellen, sonst hätte ich seine Zusammensetzung schon festgestellt. Wenn man nämlich das Sesquichlorür mit wenigem Kali behandelt, so erhält man zwar ein Oxyd von hellgrauer, in's Grünliche spielender Farbe. Aber das Oxyd enthält noch unzersetztes Chlorür, das weder ausgewaschen noch auf andere Weise entfernt werden kann. Wendet man mehr Kali an, so erhält man gar keinen Niederschlag, weil das Sesquioxydulhydrat noch leichter in Kali löslich ist, als das Rhodiumsesquioxydulhydrat. Ich hoffe aber auf indirecte Weise den Wassergehalt bestimmen zu können. Zudem ist diese Oxydationsstufe eben so oxyphorisch als das Eisenoxydulhydrat; es geht sogleich in das blaue Iridiumoxyd über.

**) Diese beiden schwarzen Hydrate, welche leicht darzustellen sind, habe ich aus leicht verzeihlichem Irrthume bei meinen Reactionsversuchen für reducirtes Metall gehalten (siehe meine Beiträge, S. 21). Wenn die Zusammensetzung dieser schwarzen Hydrate des Iridium- und Rhodiumsesquioxyduls gleich zusammengesetzt sind, so sind es auch gewifs die wasserreicheren Hydrate.

analysirt, allein ich glaube mich nicht zu irren, wenn ich in ihnen 3 Aeq. Wasser provisorisch annehme, so dafs sie die normalen Hydrate, in welchen der Sauerstoffgehalt des Oxydes und das Hydratwasser gleich ist, sein mögen. Wenn es nun gelingen sollte, die diesen Hydraten entsprechenden Basen mit 3 Aeq. Ammoniak darzustellen, so wäre auch der dritte meiner Erfahrungssätze bewiesen *). Welches weite Feld der Untersuchung eröffnet sich hier dem Chemiker! während, wenn wir uns mit der Ammoniumtheorie und den bunten Formeln für unsere Verbindungen begnügen, Alles fix und fertig ist.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs die Formeln mit dem Zeichen der Paarung für diese Verbindungen zuerst von Otto gebraucht worden sind. Ich führe es hier an, damit der Leser nicht glaube, als eigne ich mir dieses Verdienst zu. Dessen ungeachtet glaube ich ein Recht zu haben mich dieser Ausdrucksweise und dieser Formeln zu bedienen, weil sie im Sinne meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand lagen und auch von Otto so aufgefafst wurden. Ferner erkläre ich hiermit, dafs es keinesweges in meiner Absicht lag, Herrn Weltzien zu nahe zu treten, sondern dafs ich nur meine zur Ueberzeugung gewordene Ansicht verfechten wollte.

---

*) Für die Rhodiumbase ist Aussicht dazu vorhanden, denn wenn man die Chlorverbindung derselben mit Chlor behandelt, so könnten leicht 2 Aeq. Ammoniak dabei zersetzt und $3\ NH_3{}^\frown Rh_2 + Cl_3$ erhalten werden. Für die Iridiumbase wäre dieser Weg unpractisch, weil sie dabei offenbar in eine ganz andere, iridiumoxydhaltige übergehen würde, da das Sesquichlorür so leicht in das Chlorid übergeht.

Einiges über die Anwendung des gebrannten Gypses, um trübe Weine klar zu machen, ihr Sauerwerden zu verhüten und etwaigen Essigsäuregehalt zu beseitigen;

von Professor Dr. *Hessel* zu Marburg.

Der gebrannte Gyps hat bekanntlich die Eigenschaft, Wasser in beträchtlicher Menge in sich aufzunehmen, um aus dem Zustande des fast wasserfreien schwefelsaueren Kalkes in seinen ursprünglichen Gypszustand überzugehen, in welchem er neben einfach-schwefelsaurem Kalke noch ungefähr 21 pC. Wasser enthält.

Der gebrannte Gyps gehört daher unter die Mittel, welche wir anwenden können, um manchen wasserhaltigen Körpern, die ihren Wassergehalt leicht genug abgeben, ihren Wassergehalt ganz oder zum Theil zu entziehen. Er hat dabei die Eigenschaft, in den meisten Flüssigkeiten in hohem Grade unauflöslich zu sein, so dafs er keine erhebliche Verunreinigung derselben verursacht. Seine Wirkung ist dabei schwächer, als die gewisser anderer ähnlicher Mittel, und man wird ihn schon aus diesem Grunde zu manchem Zwecke anwenden können, wo die stärker wirkenden Mittel (Chlorcalcium, concentrirte Schwefelsäure etc.) nicht brauchbar sind, indem sie zugleich auch solche Stoffe zersetzen, deren Zersetzung man nicht beabsichtigt.

Bei dem Ausarbeiten einer nächstens erscheinenden kleinen Schrift über die im Alterthum und in den neuesten Zeiten üblichen Methoden zur Weinveredlung bin ich unter andern auch zu Versuchen über den Gyps veranlafst worden, deren Resultate für technische Zwecke Berücksichtigung zu verdienen scheinen, so dafs ich mich veranlafst finde, hier schon Einiges über dieselben mitzutheilen.

1. Wässeriger Weingeist wird durch Zusatz von gebranntem Gyps concentrirter, ähnliches gilt von wässeriger Zuckerlösung.

2. Setzt man zu gebranntem Gyps von einem nicht allzuschwachem Weingeiste so viel zu, als ob man einen Gypskitt machen wollte und statt des Wassers dabei Weingeist angewendet hätte, so beobachtet man, dafs zwar das Gypspulver weit schneller seiner ganzen Masse nach befeuchtet wird, als es dann der Fall ist, wenn man Wasser statt des Weingeistes anwendet, aber der so befeuchtete Gyps erhärtet nicht zu einer festen Masse, sondern bleibt pulverförmig.

3. Uebergiefst man Pulver von gebranntem Gyps mit so viel starkem Essig, als ob man einen Gypskitt machen wollte und statt des Wassers Essig genommen hätte, so erhält man ebenso, als wenn man wirklich Wasser angewendet hätte, eine schnell erhärtende Gypsmasse, die ebenso wie eine mit Wasser bereitete, so lang sie noch frisch ist, durch Reiben in einer Reibschale oder durch Drücken und Reiben zwischen festen Körpern, wieder plastisch gemacht werden kann, um dann sofort abermals zu erhärten. Man könnte hier vielleicht glauben, dafs blofs ein Theil des Wassergehalts des Essigs zur Bildung der festen Gypsmasse verwendet werde und dafs eine concentrirte Essigsäure übrig bliebe, die dann dem erhärteten Gyps mechanisch anhängen würde. Es ist aber zu bemerken, dafs der gewonnene feste Gyps sehr schnell *ganz* trocken wird. Ist dieser Gypskitt scheinbar ganz trocken geworden, aber erst kürzlich bereitet, so ist bei einer Probe davon, die man in einem Glaskölbchen über der Weingeistlampe erhitzt, die Flüssigkeit, welche durch Verdichtung der Dämpfe an den kälteren Theile der inneren Fläche des Glaskölbchens sich niederschlägt, essigsäurehaltig. War dieser Gypskitt dagegen in dünneren Stücken bereits längere Zeit aufbewahrt worden, so giebt er bei dieser Probe

keine Essigdämpfe mehr aus, weil er durch die Verdunstung die in ihm enthalten gewesene Essigsäure verloren hat.

4. Von einer vorzüglichen Sorte Johannisbeerwein, den ich vor 6 Jahren bereitet habe, war die letzte Flasche, die ich noch besafs, überaus trüb, und die den Wein trübenden Theile zeigten, wie diefs überhaupt bei trübem Wein oft der Fall zu sein pflegt, keine Neigung, sich zu Boden setzen zu wollen. Der Wein war übrigens nicht sauer, hatte aber in Folge der beigemengten trüben Theile einen unangenehmen Geschmack angenommen. Ich kann nicht angeben, ob die Trübung des Weines in dieser Flasche erst im Inneren der Flasche selbst entstanden ist, oder ob vielleicht gerade sie beim Abzapfen die letzte war und trübe Theile aus dem Fasse mit aufgenommen hatte.

Ich setzte Anfangs zu einer kleinen Probe von einigen Unzen eine angemessene Menge von gebranntem Gyps, verschlofs das Gefäfs mit einem Kork und beförderte durch Schütteln die Berührung des Gypspulvers mit dem Weine und den darin enthaltenen trüben Theilen, stellte dann das Gefäfs einige Stunden lang an einen kühlen Ort, um dem Gypse Zeit zu lassen, sich abzusetzen. Was ich erwartet hatte, war eingetreten. Es waren mit dem Gyps auch die trüben Theile aus dem Weine schon gröfstentheils zu Boden gefallen und die noch darin befindlichen setzten sich nach weiteren 12 Stunden gleichfalls zu Boden. Der Wein war klar geworden und hatte dabei seine ursprüngliche röthliche Farbe und seinen ursprünglichen Wohlgeschmack wieder erhalten.

Ich bin dann mit dem übrigen Inhalt der Flasche in ähnlicher Art verfahren und auch hier war der Erfolg derselbe.

Vielleicht geben diese Versuche einen Fingerzeig über die Gründe, wefshalb die Alten den (gebrannten) Gyps an-

wandten, um ihren Wein milder und haltbarer zu machen etc. und über die Gründe, wefshalb man ihn in Griechenland noch heut zu Tage, theils zur Verhütung des Sauerwerdens des Weines als Zusatz zum Moste, theils bei schon begonnener Säuerung des Weines als Zusatz zum Weine anwendet.

Am Wichtigsten in technischer Beziehung scheint mir der zuletzt erwähnte Versuch zu sein, weil es wohl keinem Zweifel unterliegt, dafs auch bei trübem Traubenwein durch Anwendung des Gypses die vollständige Klärung, sowie die Wiederherstellung seines ursprünglichen Wohlgeschmackes möglich ist, und dafs daher auch in unseren Gegenden der gebrannte Gyps in dieser Richtung eine nicht unwichtige Anwendung finden wird.

Nachträge.

1. Ein reiner leichter Tischwein (Rheinwein) wurde mit gebranntem Gyps versetzt, verkorkt, umgeschüttelt und dann an einen kühlen Ort gestellt. Der Gyps setzte sich bald ab, der über dem Gypse stehende Wein wurde wieder klar und seine gelbe Farbe hatte nur wenig an ihrer Intensität verloren. Beim Herausgiefsen dieses Weines zeigte sich, dafs der auf dem Boden des Gefäfses befindliche Gyps fest genug geworden war, um keine Trübung zu veranlassen. Man mufste ihn nach dem Ausgiefsen des Weines sogar mit meiselartigen Werkzeugen erst loslösen *).

Das Volumen des Weines hatte sich vermindert, der Wein selbst aber war dafür stärker geworden und hatte einen angenehmen Geschmack.

*) Nimmt man zu viel Gyps, so tritt der Fall ein, dafs die am Boden des Gefäfses befindliche Gypslage in ihrem unteren Theile nur mehr oder weniger fest ist und dafs dann auch in dem oberen Theile lockeres, bewegliches Gypspulver sich vorfindet, welches bei dem unvorsichtigen Herausgiefsen des Weines Trübungen verursacht.

2. Ordinaires obergähriges Bier, so wie es in den Schenkwirthschaften verzapft wird, ist oft nicht ganz klar. Ich versuchte es daher, eine Probe von solchem Biere durch Anwendung von gebranntem Gyps klar zu machen und etwas zu concentriren. Das Bier wurde auf diese Weise schnell klar und seine Farbe etwas heller, aber neben der Concentration des geringen Weingeistgehaltes erfolgte auch eine widerwärtige Concentration des darin enthaltenen Bitterstoffs.

3. Eine Probe von untergährigem Bier, die bald nach dem Eintritte der lebhaften Gährung genommen war, wurde mit gebranntem Gyps versetzt, um die Einwirkung des Gypses auf die in ihrer Wirkung befindliche Unterhefe zu beobachten. Es trat bei dem Niederfallen des Gypses keine Klärung ein, die Gährung dauerte fort, und zwar, wie es schien, eben so lebhaft, als es bei einer mit Gyps nicht versetzten Probe desselben Bieres der Fall war, die in einem eben so grofsen und eben so gestalteten Glasgefäfse daneben stand.

4. Eine zweite Probe von untergährigem Bier, die so gewählt war, dafs das Bier die rasche Gährung vollendet, also nur noch die Nachgährung zu bestehen hatte, erlitt gleichfalls bei dem Niederfallen des zugesetzten Gypses keine Klärung, doch war die Zeit bis zum völligen Klarwerden des mit Gyps behandelten Bieres etwas, wenn auch wenig, kürzer, als bei einem danebenstehenden, ohne Gypszusatz gebliebenen, eben solchen Bieres.

Die zur weinigen Gährung taugliche Hefe scheint daher nicht so reich an Wasser zu sein, wie die s. g. Essigmutter und ähnliche Gebilde. Ihr kleinerer Wassergehalt ist daher vielleicht fester gebunden, als dafs durch Anwendung des gebrannten Gypses ihre Zersetzung, beziehungsweise Fällung bewirkt werden könnte.

Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure;
von Dr. *W. Reifsig.*

Reynoso, dem wir die interessante Beobachtung verdanken, dafs die dreibasische Phosphorsäure aus der salpetersauren Lösung ihrer Salze durch Metazinnsäure vollständig gefällt wird, hat auf dieses Verhalten eine treffliche Methode der Phosphorsäurebestimmung gegründet. Da die Metazinnsäure-Verbindung keine constante Zusammensetzung besitzt, so schreibt er vor, die Phosphorsäure an eine bekannte Menge Metazinnsäure zu binden und aus der Gewichtszunahme der letzteren die Phosphorsäure zu ermitteln. Er bringt zu diesem Zwecke eine gewogene Menge reinen Zinns in die concentrirte salpetersaure Lösung des phosphorsauren Salzes und zieht von dem Gewichte der gebildeten, abfiltrirten und geglühten Zinnverbindung das Gewicht der Metazinnsäure ab, welches dem angewandten Metall entspricht.

So vortrefflich diese Methode an sich auch ist, so bietet sie doch noch einige Schwierigkeiten dar, die ihre Anwendbarkeit nicht wenig beschränken. Zunächst ist es sehr schwierig, sich ein vollkommen reines Zinn zu verschaffen. Das reinste im Handel vorkommende, selbst der beste Stanniol, enthält nicht unerhebliche Mengen von Kupfer, Blei, Eisen etc. Selbst durch Oxydation des Metalles mit Salpetersäure und nachherige Reduction der Metazinnsäure gelingt es kaum, diese Verunreinigungen völlig zu entfernen, da die Metazinnsäure bekanntlich Spuren anderer Metalloxyde so hartnäckig zurückhält, dafs dieselben nur schwer durch Salpetersäure ausgezogen werden können.

Da man ferner an Stanniol wenigstens die achtfache Menge der vorhandenen Phosphorsäure anwenden mufs, um genaue Resultate zu erhalten, so multiplicirt sich der aus der

Unreinheit des Zinns entspringende Fehler fast um das Achtfache, so dafs eine Verunreinigung von 2 Milligrammen schon Fehler von 1¼ Centrigramm in dem gefundenen Gewicht der Phosphorsäure hervorbringt. Aufserdem ist die Metazinnsäure nicht absolut unlöslich, wodurch die unvermeidlichen kleinen Verluste, welche der die Phosphorsäure mindestens 12mal an Gewicht übertreffende Niederschlag bei der Behandlung mit Salpetersäure und bei dem Auswaschen erleidet, sich in der Weise summiren, dafs alle diese Fehler als Verlust bei der Bestimmung der Phosphorsäure zum Vorschein kommen. Lassen sich auch, nach Reynoso's Vorschlage, diese Fehlerquellen dadurch bedeutend verringern, dafs man bei jeder Bestimmung die Menge der aus dem angewandten Zinn gebildeten Metazinnsäure durch einen besonderen Gegenversuch ermittelt, so bleibt doch selbst dann noch eine Unsicherheit, die den Werth der erhaltenen Resultate besonders da in Frage stellt, wo es sich um Bestimmung sehr kleiner Phosphorsäuremengen handelt. Ganz unanwendbar aber wird die Reynoso'sche Methode, wenn, wie es so häufig bei der Analyse der Fall ist, neben der Phosphorsäure Chlorverbindungen oder solche Substanzen vorhanden sind, welche reducirend auf die Metazinnsäure einwirken können, weil in diesem Falle durch die Bildung von löslichem Chlorzinn oder Zinnoxydulsalzen erhebliche Verluste entstehen.

Um diese Fehlerquellen zu beseitigen und die Methode für alle Fälle anwendbar zu machen, habe ich auf Hrn. Professor Bunsen's Veranlassung in dessen Laboratorium eine Methode versucht, durch welche sich die an Metazinnsäure gebundene Phosphorsäure wieder abscheiden und direct als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmen läfst. Diese Methode besteht in Folgendem:

Man löst die Substanz, deren Phosphorsäuregehalt bestimmt werden soll, in concentrirter Salpetersäure auf, fügt

die erforderliche Menge Stanniol hinzu und erwärmt 5 bis 6 Stunden lang, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Man wascht denselben darauf am besten durch Decantation aus, wobei man die Waschwasser durch ein Filter laufen läfst. Der Niederschlag wird darauf aus dem Glase in eine Platinschale gespült und einige Zeit mit einer kleinen Menge sehr concentrirter Kalilauge digerirt. Er wird dadurch in metazinnsaures und phosphorsaures Kali verwandelt, die sich beide auf Zusatz von heifsem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösen, und zwar besonders leicht, wenn das Kalihydrat nicht in zu grofsem Ueberschufs zugesetzt war. Nachdem man die kleinen Mengen des bei der Decantation auf dem Filter gebliebenen Niederschlags ebenfalls durch Betropfen mit Kalilösung und nachheriges Auswaschen entfernt und der ersteren kalischen Lösung hinzugefügt hat, wird die gesammte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt und nach Zusatz von noch etwas Fünffach-Schwefelammonium mit Essigsäure so lange versetzt, bis das Schwefelzinn gefällt ist und die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Ein zu grofser Ueberschufs von Essigsäure bringt den Nachtheil mit sich, dafs die Flüssigkeit etwas Zinn in Lösung zurückhält und nicht klar filtrirt werden kann. Versucht man es, die durch Essigsäure erhaltene Fällung durch Filtration von der phosphorsäurehaltigen Lösung zu trennen, so löst sich bei dem Auswaschen des schleimigen Niederschlags stets eine kleine Menge von Zinn wieder auf, mag man kaltes oder heifses, schwefelwasserstoffhaltiges oder reines Wasser zum Auswaschen anwenden. Wird die filtrirte Flüssigkeit eingedampft, so scheidet sich dann auf Zusatz von Ammoniak fast immer noch eine kleine Menge einer zinn- und phosphorsäurehaltigen Verbindung ab, die einen Verlust an Phosphorsäure in der Flüssigkeit veranlafst. Bei drei auf diese Weise angestellten Versuchen gab eine solche Flüssigkeit, nachdem sie

von dem beim Eindampfen und auf Zusatz von Ammoniak abgeschiedenen kleinen Niederschlage durch Filtration getrennt war, durch Fällung mit einer ammoniakalischen Magnesialösung : 32,04 pC., 31,74 pC. und 31,60 pC. statt 32,99 pC. Phosphorsäure.

Man kann diesen Verlust und das langwierige Auswaschen des Niederschlags leicht vermeiden, wenn man auf folgende Weise verfährt :

Man nimmt die Fällung in einem geräumigen, gewogenen Glaskolben vor, in welchem man die Flüssigkeit mit so viel Wasser verdünnt hat, dafs sie gegen 1000 Grammen wiegt. Nachdem dieselbe im Kolben durch Schütteln gleichmäfsig gemengt ist, wiegt man den Kolben sammt Inhalt wieder und läfst den Niederschlag sich möglichst klar absetzen, was gewöhnlich nach 12 bis 16 Stunden geschehen ist. Den klaren Theil der Flüssigkeit filtrirt man darauf durch ein Filter in ein zum Verdampfen geeignetes Gefäfs, läfst ihn zu einem kleinen Volumen verdampfen und bestimmt die Phosphorsäure darin auf die gewöhnliche Weise als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Der Kolben mit seinem rückständigen Inhalte wird nun, um das Gewicht des abgegossenen Theils der Flüssigkeit zu erhalten, abermals gewogen und der Zinnniederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und nach dem Trocknen dem Gewichte nach bestimmt. Die von dem Niederschlage ablaufende Flüssigkeit sammt den Waschwassern werden nicht weiter benutzt. Die Gewichtsbestimmung des Zinnniederschlags braucht nur ganz roh vorgenommen zu werden, indem es dabei auf einen Fehler von einem halben Gramm nicht ankommt.

Bezeichnet man mit g das Gewicht des leeren Kolbens, mit g_1 das Gewicht desselben sammt seinem Inhalte vor dem Abgiefsen des zur Phosphorsäurebestimmung dienenden Flüssigkeitstheils; mit g_2 dasselbe Gewicht nach dem Abgiefsen

dieses Flüssigkeitstheils; mit p das Gewicht des abfiltrirten Schwefelzinns und mit p_1 endlich das Gewicht der geglühten, aus dem abgegossenen Theil der Flüssigkeit erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia, so beträgt das Gesammtgewicht der die Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit :

$$g_{11} - g - p$$

und das Gewicht des abgegossenen, zur Phosphorsäurebestimmung benutzten Theils derselben

$$g_1 - g_2 ;$$

die in der gesammten Flüssigkeit enthaltene Phosphorsäure P ist daher :

$$P = \frac{\overline{P}h\,(g_1 - g - p)\,p_1}{Mg_2\overline{P}h\,(g_1 - g_2)}.$$

Wählt man die Masse der Flüssigkeit $g_1 - g$ so grofs, dafs das Gewicht der Schwefelzinnfällung nur $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{5}{1000}$ davon ausmacht, so kann man ohne einen merklichen Fehler zu begehen p aus dem Gewichte des angewandten Zinns berechnen, statt es direct durch eine lästige Filtration zu bestimmen.

Zur Prüfung der Methode wurde eine Lösung, welche Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia und Kalkerde enthielt, mit verschiedenen Mengen eines phosphorsauren Natrons, dessen Phosphorsäuregehalt durch zwei übereinstimmende Versuche zu 21,58 pC. ermittelt war, versetzt und die Phosphorsäure nach der beschriebenen Methode bestimmt.

Diese Versuche gaben :

Nr. des Versuchs	$\overline{P}h$ angewandt	$\overline{P}h$ gefunden	Differenz
1	0,0430	0,0432	+ 0,0002
2	0,0909	0,0913	+ 0,0004
3	0,1287	0,1275	— 0,0012
4	0,0659	0,0635	— 0,0024
5	0,0781	0,0756	— 0,0025.

Dieselben Versuche mit einer reinen Lösung des phosphorsauren Natrons von bestimmtem Gehalt wiederholt gaben:

Nr. des Versuchs	Ph angewandt	Ph gefunden	Differenz
6	0,0485	0,0492	+ 0,0007
7	0,4233	0,4228	— 0,0005
8	0,7752	0,7740	— 0,0012

Heidelberg, den 6. März 1856.

Ueber eine neue Bildungsweise des Benzoylwasserstoffs und die chemische Constitution der Aldehyde;

von *Hermann Kolbe.*

Seitdem durch Gerhardt's und Chiozza's Untersuchungen über die Amide*) die Existenz sauerstoffhaltiger organischer Radicale aufser Zweifel gestellt ist, hat die ursprüngliche Benzoyltheorie Wöhler's und Liebig's wieder ihre volle Geltung erhalten. Die Chemiker theilen gegenwärtig, wie es scheint, ziemlich allgemein wieder die Ansicht, dafs die Benzoësäure, Chlorbenzoyl, Cyanbenzoyl etc. Verbindungen des sauerstoffhaltigen Benzoylradicals : $C_{14}H_5O_2$ oder $(C_{12}H_5)C_2O_2$ sind. Nur über die chemische Constitution des Benzoylwasserstoffs herrscht noch einige Unsicherheit; man ist im Zweifel, ob man diesen Körper für die Wasserstoffverbindung des sauerstoffhaltigen Benzoyls, oder für das Oxydhydrat des sauerstofffreien Radicals : $C_{14}H_5$ zu halten hat.

*) Diese Annalen LXXXVII, 296 u. XC, 103.

Um hierüber wo möglich Gewifsheit zu erhalten, habe ich die nachfolgenden Versuche angestellt. Ich bin dabei von der Vorstellung ausgegangen, dafs der Benzoylwasserstoff, wenn darin der Wasserstoff wirklich eine gleiche Stellung einnimmt, wie z. B. das Chlor im Chlorbenzoyl, aus diesem letzteren, oder vielleicht aus einer anderen Haloïdverbindung des sauerstoffhaltigen Benzoylradicals durch geeignete Behandlung mit Wasserstoff im Status nascens sich müsse erzeugen lassen. — Bekanntlich liegen bereits in ähnlicher Richtung angestellte Versuche von Chiozza*) vor, welcher beobachtet hat, dafs beim Uebergiefsen von Wasserstoffkupfer mit Chlorbenzoyl Kupferchlorid gebildet wird, und, dafs die Mischung, nach Zerstörung des überschüssigen Chlorbenzoyls durch heifses Wasser, einen deutlichen Bittermandelölgeruch verbreitet. Chiozza erhielt jedoch von diesem wohlriechenden Körper zu wenig, um seine Identität mit Benzoylwasserstoff zu constatiren.

Dafs Chlorbenzoyl in Berührung mit Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure kein Benzoylwasserstoff giebt, war leicht vorauszusehen. Die Zersetzung desselben in Benzoësäure und Chlorwasserstoff erfolgt dabei zu rasch, um den Wasserstoff eine reducirende Wirkung auf das Chlorbenzoyl ausüben zu lassen. — Uebergiefst man trockenes granulirtes Zink mit Chlorbenzoyl, und leitet dann in dieses einen Strom trockenes Chlorwasserstoffgas, so findet zwar eine Reaction statt, die Flüssigkeit bräunt sich und das Zink wird mit einer schwarzbraunen Kruste bedeckt, allein Benzoylwasserstoff findet sich unter den Producten nicht.

Da ich früher**) Gelegenheit hatte, zu beobachten, dafs das Cyanbenzoyl viel weniger leicht, als das Chlorbenzoyl,

---

*) Diese Annalen LXXXV, 232.

**) Diese Annalen XC, 63.

durch Wasser zerlegt wird, und mit diesem sogar gekocht werden kann, ohne eine erhebliche Zersetzung zu erleiden, so glaubte ich mir von jenem ein günstigeres Resultat versprechen zu dürfen. Der Versuch hat in der That diese Vermuthung bestätigt.

Uebergiefst man in einer tubulirten Retorte reines krystallisirtes Cyanbenzoyl mit Salzsäure, und trägt man in dieses bis zum Schmelzen des Cyanbenzoyls gelinde erwärmte Gemenge Stücke von granulirtem Zink, so beobachtet man, dafs die sogleich erfolgende lebhafte Gasentwickelung nach kurzer Zeit, und besonders dann sehr bald aufhört, wenn man durch Bewegen der Flüssigkeit das oben aufschwimmende Cyanbenzoyl mit dem Metall in Berührung bringt. Fährt man dann fort immer neues Zink einzutragen, so sieht man bald das farblose Cyanbenzoyl da, wo es an dem Metall adhärirt, sich gelb färben. Zugleich nimmt man einen starken Blausäuregeruch wahr, und in dem Maafse als die Zersetzung des Cyanbenzoyls weiter fortschreitet, tritt auch der Geruch nach Bittermandelöl deutlicher hervor. Es bedarf einer verhältnifsmäfsig ziemlich beträchtlichen Quantität metallischen Zinks, um die vollständige Umwandlung des Cyanbenzoyls in Benzoylwasserstoff und Blausäure zu effectuiren.

Gegen Ende der Operation überzieht sich das Zink mit einer schmutzig gelben, schmierigen Masse, welche zuletzt, wenn alle Oeltropfen auf der Chlorzinklösung verschwunden sind, das Metall ganz und gar einhüllt.

Wird dieselbe von der darüber stehenden, nur wenig Benzoësäure enthaltenden sauren Salzlösung getrennt, und dann mit gewöhnlicher Kalilauge im Ueberschufs erwärmt, so zergeht sie, und verwandelt sich in gelblich-rothe Oeltropfen, die den reinen Bittermandelölgeruch verbreiten, wobei die Zinkstücke wieder mit blanker metallischer Oberfläche zum Vorschein kommen. Bei sofortiger Destillation

dieser alkalischen Masse geht zuerst ein ölartiger Körper, reiner Benzoylwasserstoff, in beträchtlicher Menge mit Wasser in die Vorlage über; später enthält das milchige Destillat Benzoïn, wovon jedoch der gröfste Theil in dem alkalischen Destillationsrückstande bleibt.

Das ölige Destillat wurde mit einer Pipette möglichst frei von Wasser aufgesogen, durch Chlorcalcium entwässert, und dann in einem ähnlichen kleinen, hermetisch verschlossenen Destillationsapparat über frisch gebranntem Kalk rectificirt, dessen Bunsen sich zur Darstellung und Reinigung des Kakodyls bedient hat, und wie derselbe im Handwörterbuche der Chemie von Liebig ff. Bd. IV, S. 218 u. 220 abgebildet ist. Das in dem längeren, abgekühlten Schenkel des Apparates sich ansammelnde Oel war vollkommen wasserhell; beim Zerschneiden der Röhre verbreitete es den Geruch des reinen Benzoylwasserstoffs. Ein Tropfen davon, an der Luft verdunstet, hinterliefs einen krystallinischen Rückstand von Benzoësäure, und beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron erstarrte es nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Auch die Analyse hat die Identität jener Substanz mit Benzoylwasserstoff bestätigt.

0,363 Grm. mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom (aus überchlorsaurem Kali) verbrannt, gaben 1,0545 Grm. Kohlensäure und 0,186 Grm. Wasser, woraus sich folgende Zusammensetzung berechnet :

	berechnet		gefunden
C_{14}	84,0	79,2	79,2
H_6	6,0	5,6	5,7
O_2	16,0	15,2	—
	106,0	100,0.	

Wie schon erwähnt, enthält die in der Retorte bleibende, stark alkalische trübe Flüssigkeit, wovon der Benzoylwasserstoff abdestillirt ist, Benzoïn. Dieselbe wurde nach dem

Erkalten von dem metallischen Zink abgegossen und filtrirt. Das Filtrat liefs auf Zusatz von Salzsäure eine ziemlich beträchtliche Menge von Benzoësäure fallen und zugleich wurde viel Blausäure frei. Die auf dem Filter bleibende, schmutziggraue Substanz, ebenfalls mit Salzsäure übergossen, hinterliefs unreines Benzoïn, welches aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde und dann alle Eigenschaften, wie auch die Zusammensetzung dieses Körpers besafs.

0,309 Grm., mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,897 Grm. Kohlensäure und 0,161 Grm. Wasser; 79,2 pC. Kohlenstoff und 5,7 pC. Wasserstoff entsprechend.

Um jene Umsetzung des Benzoylwasserstoffs in Benzoïn zu verhindern, und um zu bestimmen, wie viel Benzoylwasserstoff man im günstigsten Falle aus einer bestimmten Quantität Cyanbenzoyl gewinnen könne, destillirte ich eine andere Menge jener die Zinkstücke einhüllenden, gelben schleimigen Masse (aus 30 Grm. Cyanbenzoyl dargestellt) mit überschüssiger Kalkmilch nach Zusatz von Eisenvitriol, erhielt jedoch hierbei wieder Erwarten nur Spuren von Benzoylwasserstoff.

Ich glaube daraus schliefsen zu dürfen, dafs die gelbe Masse den gebildeten Benzoylwasserstoff nicht als blofsen Gemengtheil enthält, sondern eine chemische Verbindung ist, vielleicht die von Völckel*) beschriebene ölartige Verbindung von Benzoylwasserstoff und Blausäure, deren gröfsere Consistenz hier von beigemengter Benzoësäure herrühren mag. Diese Verbindung, welche von heifser Kalilauge zersetzt wird, scheint der Einwirkung des Kalkhydrats zu widerstehen.

Die Umwandlung des Cyanbenzoyls in Blausäure und Benzoylwasserstoff erfolgt, wenngleich viel langsamer, durch

*) Annalen der Physik LXII, 444.

gelindes, anhaltendes Erwärmen mit metallischem Quecksilber und Salzsäure (vielleicht besser und schneller in einer hermetisch verschlossenen Röhre). Man sieht alsbald weifses Quecksilberchlorür entstehen, und wenn zuletzt der Geruch des Cyanbenzoyls verschwunden ist, so tritt auf Zusatz von Kalilauge der des Bittermandelöls deutlich hervor. Ich habe die kleine Menge der so erhaltenen, von dem Bodensatz klar abgegossenen sauren Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft, und dabei krystallinische Mandelsäure als Rückstand bekommen; derselbe, mit Braunstein innig gemengt, gab beim Erhitzen Benzoylwasserstoff aus.

Obgleich es im Allgemeinen unstatthaft ist, allein aus der Bildungsweise eines Körpers seine rationelle Zusammensetzung beurtheilen zu wollen, so scheint mir doch obige Rückbildung des Benzoylwasserstoffs aus Cyanbenzoyl ein genügender Beweis zu sein für die Richtigkeit der Ansicht, dafs Chlorbenzoyl, Cyanbenzoyl und Benzoylwasserstoff eine analoge chemische Constitution besitzen, wie folgende Formeln aussprechen :

Chlorbenzoyl . . .	$(C_{12}H_5)C_2O_2$, Cl
Cyanbenzoyl . . .	$(C_{12}H_5)C_2O_2$, Cy
Benzoylwasserstoff	$(C_{12}H_5)C_2O_2$, H
Benzoësäure . .	HO, $(C_{12}H_5)C_2O_2$, O.

Eine weitere Frage ist die, ob man alle Aldehyde als die Wasserstoffverbindungen sauerstoffhaltiger Säureradicale ansehen darf. Da man mit dem Namen Aldehyde eine ganz bestimmte Körperklasse mit ähnlichen Eigenschaften, ähnlicher Bildungsweise und ähnlichem chemischem Verhalten bezeichnet, so darf man wohl annehmen, dafs sie alle auch eine gleiche chemische Constitution besitzen. Gleichwohl möchte, namentlich in Bezug auf das eigentliche Aldehyd, ein experimenteller Beweis nicht überflüssig sein.

Marburg im März 1856.

Analyse des Bitterwassers von Mergentheim;

von *Justus Liebig.*

Die Stadt Mergentheim liegt im fränkischen Würtemberg an der Tauber. Auf der rechten Seite des Flusses, ungefähr tausend Schritte von der Stadt, entspringt die Quelle, deren Wasser der Gegenstand vorliegender Analyse ist. Das Wasser ist, frisch geschöpft, vollkommen klar, geruchlos, nicht sehr stark perlend, von stark salzigem, etwas bitterlichem Geschmack. Lackmuspapier wird davon kaum geröthet. In Berührung mit der Luft setzt sich ein rothbraun gefärbter Ocker in geringer Menge ab. Die qualitative Analyse sowohl des Wassers als auch seiner ockerartigen Absätze ergab als Bestandtheile:

Basen:	Säuren, oder diese vertretende Elemente:
Kali	Chlor
Natron	Brom
Lithion	Jod
Ammoniak	Schwefelsäure
Kalk	Phosphorsäure
Magnesia	Borsäure
Eisenoxydul	Kohlensäure
Thonerde	Kieselsäure

Organische Materie.

Bemerkt werden mufs, dafs die Quantität des Ockers, die zur Disposition stand, nicht bedeutend war; dadurch wurde vielleicht die Nachweisung des Arsens unmöglich. — Das Wasser enthält:

	A. in 100 Liter: a) in wägbarer Menge:	B. in 1 Pfund = 7680 Gran: a) in wägbarer Menge:
Kohlens. Eisenoxydul	0,742 Grm.	0,0570 Gran.
„ Magnesia	18,544	1,4088
„ Kalk . .	71,069	5,4580
Kieselsäure . . .	5,953	0,4571
Schwefels. Kalk	128,410	9,8619
Chlornatrium . . .	667,545	51,2674
Schwefels. Natron	286,368	21,8930
„ Magnesia	206,838	15,8852
Chlorkalium . . .	10,179	0,7817
Bromnatrium . . .	0,987	0,0757
Chlorlithium . . .	0,215	0,0164

	A. in 100 Liter : b) in unwägbarer Menge :	B. in 1 Pfund = 7680 Gran : b) in unwägbarer Menge :
Jodnatrium . . .	Spuren	Spuren
Bors. Natron . . .	„	„
Ammoniak	„	„
Phosphors. Thonerde	„	„
Summe d. nicht flüchtigen Bestandtheile	1396,850 Grm.	107,1622 Gran.
Directe Bestimmung	1390,979.	

Gesammtvolum der freien und halbgebundenen Kohlensäure bei Quellentemperatur und 760^{mm} Barometerstand :

In 100 Liter Wasser 29719 CC.

Die im Wasser aufsteigenden Gase enthalten in 100 Volumen :

Kohlensäure	27,73
Stickstoff	71,83
Sauerstoff	0,44
	100,00.

Specifisches Gewicht bei 14° C. = 1,00775.

Temperatur der Quelle :

A. In Centesimalgraden . . . 11°

B. In Reaumur'schen Graden 8°,8.

Analyse der Mineralquellen zu Neuhaus; von *Demselben*.

Die Quellen der Frau Gräfin von Haxthausen liegen auf deren Gute Neuhaus bei Neustadt im Thale der fränkischen Saale. Das Wasser der vier Quellen erscheint, frisch geschöpft, vollkommen klar. Es schmeckt prickelnd, sehr stark salzig. Es perlt stark und zeigt in Folge seines Gehaltes an freier Kohlensäure eine schwach saure Reaction.

Beim längeren Stehen an der Luft trübt es sich allmälig. Beim Erhitzen findet eine sehr lebhafte Gasentwickelung statt und es scheidet sich ein wenig röthlich-gelb gefärbter Niederschlag aus. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit reagirt schwach alkalisch. Der Niederschlag enthält, wenn das durchs Kochen verdampfte Wasser stets erneuert wird, Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Kieselsäure und Kohlensäure. Das Filtrat enthält Kalk, Magnesia, Ammoniak, Lithion, Natron und Kali, ferner Chlor, Brom, Jod, Schwefelsäure und Borsäure.

Temperatur der Quellen:

	Bonifaciusquelle	Marienquelle	Elisabethenquelle	Hermannsquelle
a. In Centesimalgraden	8°,8	8°,8	8°,6	8°,7
b. In Reaumur'schen Graden	7,0	7,0	6,9	6,9
Spec. Gewicht bei 18° C.	1,01547	1,01688	1,01045	1,01240

A. In 100 Liter Wasser sind an Salzen in Grammen enthalten (in der Ordnung, wie sie beim Abdampfen erhalten werden):

a. in wägbarer Menge:

	Bonifaciusquelle	Marienquelle	Elisabethenquelle	Hermannsquelle
Kohlens. Eisenoxydul	2,53	0,85	1,06	1,93
„ Magnesia	2,50	42,58	30,78	25,67
„ Kalk	108,89	104,00	97,30	98,27
Kieselsäure	2,86	2,66	2,57	3,56
Schwefels. Kalk	82,38	151,95	89,93	140,09
Chlornatrium	1477,15	1594,82	902,19	1206,06
Schwefels. Magnesia	140,99	96,84	72,16	104,46
Chlorkalium	44,90	56,52	27,46	36,31
Chlorlithium	0,09	0,09	0,09	0,09
b. in unwägbarer Menge:				
Bromnatrium	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Jodnatrium	„	„	„	„
Bors. Natron	„	„	„	„
Ammoniak	„	„	„	„
Kohlens. Manganoxydul	„	„	„	„
Phosphors. Thonerde	„	„	„	„
Organische Materie	„	„	„	„
Summe d. nichtflüchtigen Bestandtheile	1991,82	2151,26	1289,83	1714,43
Directe Bestimmung	1989,03	2152,82	1274,88	1673,03

B. In einem Pfunde = 7680 Gran sind enthalten:

a. in wägbarer Menge:

	Bonifaciusquelle	Marienquelle	Elisabethenquelle	Hermannsquelle
Kohlens. Eisenoxydul	0,1943	0,0653	0,0814	0,1882
„ Magnesia	0,1920	3,2701	2,3639	1,9770
„ Kalk	8,3627	7,9872	7,4726	7,5451
Kieselsäure	0,2196	0,2043	0,1973	0,2734
Schwefels. Kalk	6,3268	11,6697	6,9066	10,7589
Chlornatrium	113,4451	122,4822	69,2882	92,7790
Schwefels. Magnesia	10,8080	7,4373	5,5418	8,0225
Chlorkalium	3,4739	4,3407	2,1089	2,7886
Chlorlithium	0,0074	0,0074	0,0074	0,0074
b. in unwägbarer Menge:				
Bromnatrium	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Jodnatrium	„	„	„	„
Bors. Natron	„	„	„	„
Ammoniak	„	„	„	„
Kohlens. Manganoxydul	„	„	„	„
Phosphors. Thonerde	„	„	„	„
Organische Materie	„	„	„	„
	152,9777	164,7171	99,0592	131,7121

Gesammtvolum der freien und halbgebundenen Kohlensäure bei Quellentemperatur und 760mm Barometerstand:

	Bonifaciusquelle	Marienquelle	Elisabethenquelle	Hermannsquelle
In 100 Liter Wasser	124240	133215	112962	114880 CC.

Die im Wasser aufsteigenden Gase enthalten in 100 Volumen:

	Bonifaciusquelle	Marienquelle
Kohlensäure	96,18	75,79
Stickstoff	3,82	24,21
	100,00	100,00.

Spuren von Sauerstoff, Sumpfgas und Schwefelwasserstoff.

Die Krystalle in den Malpighi'schen Gefäfsen der Raupen;

von Prof. *Schlofsberger.*

Unlängst übersandte mir Prof. Leuckart auf einem Uhrglas eine kleine Menge einer gelblichen, aus eingetrockneten Schläuchen bestehenden Masse, die Malpighi'schen Gefäfse der Eichenspinnerraupe, Behufs der chemischen Untersuchung der darin befindlichen Kryställe.

Das Mikroscop wies als Inhalt der Schläuche zahllose, glänzende und ungefärbte krystallinische Körperchen von sehr verschiedener Gröfse nach, doch selbst die gröfsten kaum von der gewöhnlichen Gröfse der im menschlichen Harn vorkommenden Quadratoctaëder von kleesaurem Kalk. Die meisten waren isolirt; hie und da bemerkte man auch Krystallhaufen, in welchen die einzelnen Kryställchen durch ein amorphes oder häutiges Bindemittel unter einander verklebt schienen. Die isolirten Körperchen liefsen immer nur Eine Fläche erkennen, welche allermeist quadratisch, in einzelnen Fällen auch oblong erschien. Von Octaëdern konnte nichts wahrgenommen werden.

Sie waren unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, ebenso unlöslich in Essigsäure auch bei längerem Stehen oder beim Erwärmen. Mit Salpetersäure unter schliefslichem Zusatz von Ammoniak eingedampft gaben sie keine Spur einer Murexidfärbung. Verdünnte Salz- oder Salpetersäure löste ohne Aufbrausen den gröfsten Theil von ihnen auf, die Lösung wurde durch Ammoniak stark gefällt, die Fällung war unlöslich in Essigsäure. Mit Vitriolöl übergossen entwickelten sich Gasbläschen und es schossen Büschel von Gypsnadeln an. Beim Erhitzen auf dem Platinblech wurden

sie gebräunt, ohne zu schmelzen, und hinterliefsen einen grauen Rückstand, der mit Säuren brauste.

Es konnte hiernach kein Zweifel obwalten, dafs die Körperchen wesentlich *kleesauren Kalk* enthalten, und es ist sicher nicht ohne Interesse, im *menschlichen und Insecten-Harn*, nachdem schon von Anderen die Harnsäure auch in letzterem aufgefunden worden, einen zweiten Bestandtheil, vielleicht als Abkömmling der letzteren Säure, nämlich die *Oxalsäure*, als *gemeinschaftlich* vorhanden zu sehen.

Wurden die Kryställchen auf dem Objectträger mit verdünnten Mineralsäuren zusammengebracht, so zeigten sie ein sehr eigenthümliches Verhalten. Es erschien eine dunkle Halbirungslinie quer durch die ganze Fläche, häufig auch eine zweite, auf der ersten senkrecht stehende, so dafs die Fläche in vier Felder getheilt wurde. Endlich schmolzen sie auch von den Rändern ein, lösten sich aber häufig nur theilweise auf, indem ein ganz kleines Körnchen oder höchst dünnes Plättchen, die offenbar von organischer Materie herrührten, hinterblieb. Wurden die Kryställchen vorsichtig erhitzt und dann mit dem Mikroscop betrachtet, so hatten viele die ursprüngliche Form ziemlich beibehalten, aber den Glanz und die Durchsichtigkeit eingebüfst und eine gelbliche Färbung angenommen. Ich lasse dahin gestellt, ob die beschriebenen Körper als ächte Krystalle, oder aber als eine Art Afterkrystalle oder Inkrustationen anzusehen sind, und erinnere dabei nur an die Thatsache, dafs auch die im Thierkörper gebildeten Krystalle von kohlensaurem Kalk allermeist beim Auflösen einen organischen Rest hinterlassen (häufig auch gebogene Flächen zeigen) und sich so vom mineralischen Kalkspath unterscheiden.

Ob die von H. Meckel *) in den Malpighi'schen

*) Müller's Arch. 1846, S. 44.

Gefässen der Raupe von Sphinx convovuli und die von Leydig *) in den Nierenkanälen von Bombyx rubi und Julus beschriebenen Krystalle mit denen der Eichenspinnerraupe chemisch identisch sind, wage ich nicht zu entscheiden, da beide Beobachter keine chemischen Anhaltspunkte zur Entscheidung beibringen. Ersterer schildert die Kryställchen von Sphinx als quadrat-pyramidalisch, theils weifs, theils aus zwei weifsen und einer mittleren rothen Schicht bestehend. Die von Leydig gesehenen Krystalle waren Octaëder und defshalb dürfte kaum zu bezweifeln sein, dafs dieselben gleichfalls aus oxalsaurem Kalk bestanden.

Concremente aus dem Bojanus'schen Organ;

von Demselben.

Die Deutung des Bojanus'schen Organs ist wohl noch nicht ganz zweifellos festgestellt; doch neigt sich die Mehrzahl der vergleichenden Anatomen dahin, dasselbe für eine Niere zu erklären, zumal seit Garner und v. Babo **) angaben, darin Harnsäure aufgefunden zu haben. Eine nähere chemische Prüfung der Concretionen, welche sich in jener Drüse erzeugen, wurde mir gleichfalls durch meinen Freund Leuckart möglich gemacht, der mir zwei solcher Steinchen (von *Pinna nobilis* stammend) übergab. Dieselben waren rundlich, etwa erbsengrofs, das eine beinahe schwarz, das andere hellbraun; aufser dieser Verschiedenheit in der Farbe zeigten beide sowohl mikroscopisch wie chemisch durchaus dieselbe Beschaffenheit.

*) Müller's Arch. 1855, S. 466.

**) v. Siebold, vergleich. Anat. S. 283.

Sie bestanden aus sehr zahlreichen rundlichen Körnern, welche etwa die Gröfse des Korns eines Schiefspulvers von mittlerer Feinheit besafsen und so unter einander verklebt waren, dafs das Concrement selbst eine durchaus höckerige, einem Maulbeerstein ähnliche Oberfläche darbot; nur waren die Körner nirgends scharfkantig, wie gewöhnlich an den kleesauren Harnsteinen, sondern durchweg abgerundet. Ihr Zusammenhang mit einander war ziemlich locker, das Steinchen zerbröckelte daher leicht; die einzelnen Körner aber waren hart und schwer.

Unter dem Mikroscop stellten sich die letzteren rundlich, eiförmig, zum Theil auch wie eine an zwei Seiten eingedrückte Kugel dar; die meisten waren so intensiv gefärbt, dafs sie undurchsichtig, schwarzbraun erschienen; einzelne hellere waren durchscheinend, hellbraun und besafsen zuweilen eine blasse häutige Einfassung (an der Peripherie zum Theil wie zerfetzt aussehend). An den blässeren Körnern zeigte sich bereits vor der Behandlung mit chemischen Mitteln eine deutliche *concentrische Streifung*; besonders deutlich aber wurde dieselbe nach mehrmaligem Auskochen mit Kali, wonach in jedem Korn eine ähnliche Schichtung zu Tag kam, wie sie von durchschnittenen harnsauren Blasensteinen bekannt ist. Auch die Färbung war dann eine ganz analoge, die des Milchkaffee's, wobei der Kern häufig die dunkelste Nuance zeigte.

Wasser und Weingeist lösten beim Kochen kaum eine Spur auf; das Gelöste war organische Materie und färbte jene Lösungsmittel gelb. Aether löste gar nichts auf. Beim Zufügen von verdünnten Säuren fand einiges Aufbrausen statt. Beim Erhitzen entwickelte sich der Geruch von brennendem Horn, es liefs sich aber weder Schmelzung noch Aufblähen wahrnehmen und selbst nach mehrstündigem Glühen im offenen Platintiegel war die Form der Körner nahezu

unverändert; ihre Farbe war graugelb geworden. 100 Th. der getrockneten Steinchen hinterliefsen dabei 64,32 Th. mineralischer Substanz.

Die Versuche auf *Harnsäure* gaben ein durchaus *negatives Resultat;* es wurden a) einige ganze Körner, b) der in Salzsäure unlösliche Theil der Körner, c) die aus der kalischen Abkochung mit Salzsäure gefällten Flocken der Probe mit Salpetersäure unterworfen, ohne irgend eine Röthung zu erhalten. Ich bemerke hierzu, dafs das von Prof. v. Babo untersuchte Concrement von einer anderen Muschel (Pectunculus) herrührte, und auch nach der Beschreibung v. Siebold's bedeutend von den Concretionen der Pinna abwich.

Wurden die Körner mit concentrirter *Salzsäure* auf dem Objectträger in Berührung gebracht, so färbte sich letztere rings um das Korn schnell tief gelb, es fand einige Gasentwicklung statt und hinterblieb eine bräunliche Masse etwa von der Form des ursprünglichen Korns. Beim Kochen der gepulverten Körner mit starker Salzsäure im Kölbchen färbt sich dieselbe schnell braun und es schwimmen in ihr graubraune Flocken; das Filtrat giebt mit Ammoniak einen voluminösen, in Essigsäure nur theilweise löslichen Niederschlag. Doch vermochte ich in dem in letzterer Säure ungelöst gebliebenen Theil dieses Niederschlags keine Kleesäure nachzuweisen, denn es fand sich nach seinem Glühen bei Säurezusatz kein Aufbrausen ein; dagegen war in dem Glührückstand deutlich Eisenoxyd vorhanden.

Als das beste Lösungsmittel für den *schwarzbraunen Farbstoff*, der in dem helleren Steinchen nur in geringerer Menge vorhanden, aber ganz von derselben Beschaffenheit zu sein schien, wie in dem dunklen, erwies sich kochende Kalilauge. Man bemerkte bei ihrer Einwirkung reichliche Ammoniakentwicklung, das Kali färbte sich anfangs gelb, hernach tief malagaroth, die Körner aber setzten sich schnell

zu Boden, sowie das Kochen nachliefs. Nachdem sie so 4-bis 5mal ausgekocht worden, zeigten sie die Eingangs geschilderte concentrische Streifung in deutlichster Weise und lösten sich nun mit gelber Farbe in verdünnter Salzsäure. Der letzte Rest des Farbstoffs war ihnen überaus schwer zu entziehen, schien wie in chemischer Verbindung von ihnen zurückgehalten. Neben den blafs gewordenen, aber sonst unveränderten Körnern bemerkte man unter dem Mikroscope in dem in Kali unlöslichen Reste viele blafsgelbe oder röthliche, unregelmäfsig 3- oder 4eckige Blättchen, vielleicht Fragmente der häutigen Anhängsel, welche wenigstens an einzelnen Körnern vorhanden gewesen waren.

Der kalische Auszug wurde durch Salzsäure graubraun gefällt, der Farbstoff war aber nicht unlöslich in der Säure, wefshalb auch die übersäuerte Flüssigkeit noch gelb aussah. Dagegen war der Farbstoff fast unlöslich in Wasser und Weingeist, ganz unlöslich in Aether, langsam löslich in Ammoniak. Von concentrirter Salpetersäure wurde er beim Erhitzen schnell zerstört. In Vitriolöl war er löslich.

Die mit Salzsäure aus dem kalischen Auszug gefällte Materie, welche jedenfalls den gröfsten Theil des Farbstoffs einschliefst, roch beim Erhitzen stark nach verbrennendem Horn; doch vermag ich nicht zu bestimmen, ob der Farbstoff selbst stickstoffhaltig war, oder ihm eine stickstoffige Materie, etwa Schleim, beigemengt war.

Das Auftreten eines schwarzbraunen Farbstoffes in dem Secret der Bojanus'schen Drüse kann in mehrfacher Weise überraschen, um so mehr, als derselbe manche *chemische Analogieen mit dem sog. Pigmentum nigrum des Menschen* und der *höheren Thiere* darbietet, das letztere leitet man aus dem rothen Farbstoff des Wirbelthierblutes ab; allein bei den Lamellibranchien sind das Blutwasser sowohl, wie die in ihm aufgeschwemmten Kügelchen farblos. Den *Eisengehalt* theilt

der schwarze Farbstoff dieser Thiere mit dem Pigmentum nigrum der Wirbelthiere, sowie auch mit dem sog. Melanin aus der Sepientinte. Leider ist auch die chemische Natur dieser dunkelen Farbstoffe, die leicht und in weit gröfserer Menge zu haben sind, nur sehr ungenau ermittelt.

Die *Mineralbestandtheile* des Bojanus'schen Concrements sind obenan phosphorsaure Erden (Kalk und Bittererde, letztere auch in ziemlicher Menge) und 1,86 pC. CO^2CaO. In der Asche trifft man dann noch den schon erwähnten ansehnlichen Gehalt von Eisenoxyd.

Ueber die Tolursäure;

von Dr. *C. Kraut.*

Bei der Beschreibung einiger aus dem Cuminol und dem Cymen dargestellten Verbindungen habe ich Gelegenheit gehabt, anzudeuten, dafs die Toluylsäure bei ihrem Durchgange durch den thierischen Organismus die Bildung einer krystallinischen Säure veranlafst *). Ich erwähnte, dafs es mir nicht gelungen sei, den von Hofmann **) unter diesen Umständen erhaltenen indifferenten Körper aufzufinden, allein der Mangel an Material verhinderte mich damals an der Untersuchung der Säure, und erst zu Anfang dieses Jahres, als ich durch die Gefälligkeit des Herrn Dr. Kemper in Osnabrück in den Besitz einer gröfseren Quantität Toluylsäure gesetzt war, gelangte ich dahin, diesen Gegenstand wieder aufzunehmen.

*) In meiner Dissertation, Göttingen 1854.

**) Diese Annalen LXXIV, 342.

Die Toluylsäure war in Dosen von mehreren Grammen zur Zeit genommen, ohne bemerkbare Wirkung auf den Organismus; sie ertheilte dem vorher schwach alkalischen Harn eine stark saure Reaction. Ich sättigte denselben mit Kochsalz und behandelte mit Aether, erhielt jedoch nach dem Verdunsten des Aethers so unbedeutende Rückstände, dafs ich diesen Weg verliefs und zur weiteren Untersuchung die von Lehmann *) zur Darstellung der Hippursäure aus Menschenharn angewandte Methode einschlug, also zum Syrup verdunstete, mit Alkohol auszog, unter Zusatz von Oxalsäure wieder verdunstete und den Rückstand mit alkoholhaltigem Aether behandelte. So erhielt ich als Rückstand nach dem Verdunsten des Aethers eine krystallinische Säure, gelblich gefärbt und mit Oxalsäure verunreinigt. Zur Reinigung kochte ich mit kohlensaurem Kalk, krystallisirte das aus den erkalteten Lösungen ausgeschiedene Kalksalz mehrere Male um, und zersetzte es schliefslich durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure bis zur Lösung. Beim Erkalten krystallisirte die neue Säure — ich werde dieselbe Tolursäure nennen — und wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein in farblosen Krystallblättchen erhalten. Die Lösung in Alkohol setzte beim freiwilligen Verdunsten gut ausgebildete Krystalle ab. Herr Stud. med. Keferstein hat mir über dieselben Folgendes als Resultat seiner Messungen mitgetheilt.

Die Tolursäure krystallisirt im rhombischen (zweigliederigen, Rammelsberg) System. Die gröfsten, etwas gelblichen, etwa 6^{mm} langen Krystalle, die mir zu Gebote standen, waren tafelförmig und zeigten die Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$. (Fig. 4 der Tafel). Sie waren sämmtlich mit einem Domenende aufgewachsen. Andere, etwas kleinere, wasserklare

---

*) Physiol. Chemie, 2. Aufl., I, 183.

Krystalle stellten die Combination 0 P . ∞ P . ∞ P̆ ∞ . (Fig. 5) dar und waren oft mit einer *b* parallelen Prismenfläche aufgewachsen (Fig. 6). Oft war auch nur die eine Seitenhälfte dieser Krystalle ausgebildet (Fig. 7). Die Flächen 0 P und ∞ P̆ ∞ bei den wasserklaren Krystallen waren meistens treppenartig vertieft, die Flächen ∞ P̆ ∞ bei den gelblichen oft mit aufgewachsenen kleinen Krystallblättchen bedeckt und die Flächen P̆ ∞ bei diesen meistens fein gestreift : Verhältnisse, welche die Genauigkeit der Messungen sehr beeinträchtigten.

Winkel a : b = 126° 50′ im Mittel aus 9 Beobachtungsreihen; zwischen den Grenzen 127° 5′ und 126° 29′. Bei Berücksichtigung der Beobachtungsreihen nach ihren Gewichten findet sich als wahrscheinlichster Winkel 126° 42′.

Winkel b : b′ = 106° 30′ im Mittel aus 7 Beobachtungsreihen; zwischen den Grenzen 106° 49′ und 105° 48′. Wahrscheinlichster Winkel 106° 36′. (Die beiden Winkel a : b und b : b′ stehen in einer sehr einfachen Beziehung zu einander : ohne Frage aus Zufall entsprechen obige wahrscheinlichen Werthe dieser Beziehung genau.)

Winkel a : d = 114° 59′ im Mittel aus 6 Beobachtungen in einer Reihe; Grenzen zwischen 115° 4′ und 114° 55′.

Winkel d : d′ = 130° 2′ im Mittel aus 3 Beobachtungsreihen; Grenzen 130° 20′ bis 129° 52′. Wahrscheinlichster Winkel 130° 12′. Für den Winkel a : d waren nicht Messungen genug für die Beurtheilung nach dem Gewichte vorhanden, damit aber derselbe dem wahrscheinlichsten Winkel d : d′ entspreche, mufs man ihn auf 114° 54′ vermindern. Mit den wahrscheinlichsten Winkeln finden sich folgende Axenlängen :

Hauptaxe	:	Makrodiagonale	:	Brachydiagonale :
0,4641	:	1	:	0,7455
0,6226	:	1,3415	:	1

und die Winkel der Grundpyramide werden :

Makrodiagonale Polkante	X	=	121° 5′
Brachydiagonale „	Y	=	137° 0′
Mittelkante	Z	=	75° 40′.

Eine Spaltbarkeit ist nicht ausgesprochen, die Härte ist etwa der des Gypses gleich und die Krystalle zeigen Glas- oder Perlmutterglanz.

Die Tolursäure ist in siedendem Alkohol in jedem Verhältnisse, jedoch auch in kaltem leicht löslich; siedendes Wasser nimmt eine grofse Menge auf, von der beim Erkalten nur wenig gelöst bleibt. Immerhin verlohnt es sich jedoch der Mühe, die wässerigen Mutterlaugen einzudampfen. Alkoholfreier Aether löst die Tolursäure nur schwierig und in geringer Menge.

Die Säure ist vollkommen geruchlos, löst sich leicht in fixen Alkalien und in Ammoniak, beim Sieden zersetzt sie die kohlensauren Erden und bildet mit ihnen lösliche Salze. Sie schmilzt bei einer zwischen 160 und 165° C. liegenden Temperatur, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, indem aromatisch riechende Dämpfe entwickelt werden. Mit Natronkalk erhitzt liefert sie Ammoniak.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 0,3947 Säure gaben 0,8895 Kohlensäure und 0,207 Wasser;
II. 0,2063 „ „ 0,4683 „ „ 0,1105 „
III. 0,2525 „ „ 0,133 Wasser.
IV. 0,1455 Säure entwickelten beim Glühen mit Natronkalk Ammoniak, welches 3,76 Cubikcentimeter der vorgelegten Schwefelsäure ($\frac{1}{5}$ Atom im Liter) sättigte.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C^{20}	120	62,18	61,46	61,90	—	—
H^{11}	11	5,70	5,82	5,95	5,80	—
N	14	7,25	—	—	—	7,23
O^{6}	48	24,87				
	193	100,00.				

Substanz I hinterliefs noch eine Spur feuerfesten Rückstandes, bei III ging die Kohlensäure verloren. Die Toluylsäure verlor bei längerem Erhitzen auf 120 bis 130° C. nichts an Gewicht. Die angegebene Formel wurde durch die Analyse einiger Salze weiter begründet.

Calciumsalz. — Die Darstellung desselben ist oben angegeben. Es bildet bis zwei Millimeter lange schmale, der Länge nach stark gestreifte plattenförmige Krystalle, die wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehören. Sie sind sehr weich und seideglänzend. Das Salz ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

I. 0,2906 Calciumsalz gaben 0,0831 Calciumsulfat;

II. 0,856 „ „ 0,0967 Wasser bei 120° C.;

III. 0,3975 „ entwickelten mit Natronkalk geglüht Ammoniak, welches 3,383 Cubikcentimeter Schwefelsäure (½ Atom im Liter) sättigte.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C^{20}	120	50,21	—	—	—
H^{10}	10	4,18	—	—	—
Ca	20	8,36	8,41	—	—
N	14	5,86	—	—	5,96
O^{6}	48	20,09	—	—	—
3 HO	27	11,30	—	11,29	—
	239	100,00.			

0,758 des getrockneten Salzes : 0,172 Calciumcarbonat.

Berechnet	Gefunden
Ca 9,43	9,07.

Baryumsalz. — Es wurde durch Kochen der Toluylsäure mit Baryumcarbonat in mikroscopischen, wahrscheinlich rhombischen Nadeln der Combination ∞ P, ∞ P ∞ erhalten. In heifsem Wasser leicht löslich. Das Salz war über Schwefelsäure getrocknet.

0,3144 Baryumsalz gaben 0,0456 Wasser bei 120° C. und 0,1199 Baryumsulfat.

Berechnet nach $C^{20}H^{10}BaNO^{6}$, 5 HO	Gefunden
Ba 22,42	22,42
5 HO 14,73	14,50.

Silbersalz. — Concentrirte Lösungen des Calciumsalzes werden durch Silbernitrat weifs gefällt; der Niederschlag löst sich reichlich in siedendem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten in gut ausgebildeten Krystallen ab. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 110° C. nichts an Gewicht.

0,371 Silbersalz gaben 0,133 Silber.

Berechnet nach $C^{20}H^{10}AgNO^{6}$	Gefunden
Ag 36,00	35,85.

Das Natriumsalz der Tolursäure krystallisirt aus Wasser in federigen Krystallnadeln, seine Lösung wird durch Bleizucker weifs, durch Eisenchlorid braungelb gefällt; das Eisensalz schmilzt beim Erwärmen der Flüssigkeit theilweise zu einer harzigen Masse, es löst sich in Alkohol.

Das Verhalten der Tolursäure gegen Salzsäure ist dem Verhalten der Hippursäure durchaus analog. Die Tolursäure löst sich in kalter rauchender Salzsäure und krystallisirt unverändert, wenn man nach kurzem Sieden erkalten läfst. Sie wurde mehrere Stunden mit Salzsäure gekocht, unter Ersatz der verflüchtigten Salzsäure, der Rückstand zur Trockne verdunstet und mit kaltem Wasser behandelt. So blieb eine amorphe Substanz ungelöst, die als Toluylsäure erkannt und in Silbersalz verwandelt wurde; die Lösung wurde mit Ammoniak gesättigt, wieder verdunstet und mit Alkohol gefällt; der Niederschlag zeigte die Eigenschaften des Glycocolls, er wurde mit Kupferoxyd gekocht und die entstandene Lösung mit Alkohol gefällt.

Die Identität beider Zersetzungsproducte mit der Toluylsäure und dem Glycocoll wurde durch folgende Bestimmungen festgestellt :

I. 0,116 Kupferverbindung gaben 0,0095 Wasser bei 140° C. und 0,0393 Kupferoxyd.

Berechnet nach $C^4H^4CuNO^4 + HO$		Gefunden
CuO	34,78	33,88
HO	7,82	8,19.

II. 0,1255 Silbersalz gaben 0,0575 Silber.

Berechnet nach $C^{16}H^7AgO^4$		Gefunden
Ag	44,46	45,81.

Das erhaltene Silber war mattgelb und hinterliefs beim Behandeln mit Salpetersäure ziemlich viel Kohle; nimmt man an, dafs es dieselbe Zusammensetzung hatte, wie das Kohlensilber, welches Gerhardt *) und Cahours als Rückstand des Silbersalzes der Cuminsäure erhielten, nämlich CAg^2, so reducirt sich die gefundene Menge Silber auf 44,57 pC. Das zur Silberbestimmung benutzte Salz hatte bei 110° C. 11,62 pC. Wasser verloren (4 HO = 12,90 pC.); ich habe mich später vergeblich bemüht, aus reiner Toluylsäure ein wasserhaltiges Silbersalz zu erhalten.

Wie die vorstehend beschriebenen Versuche zeigen, verhält sich die Toluylsäure im thierischen Organismus durchaus wie die Benzoësäure; unter Austritt von Wasser assimilirt sie die Elemente des Glycocolls:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C^{14}H^6O^4} + \underset{\text{Glycocoll}}{C^4H^5NO^4} - 2\,HO = \underset{\text{Hippursäure}}{C^{18}H^9NO^6}$$

$$\underset{\text{Toluylsäure}}{C^{16}H^8O^4} + \underset{\text{Glycocoll}}{C^4H^5NO^4} - 2\,HO = \underset{\text{Tolursäure.}}{C^{20}H^{11}NO^6}$$

Das dritte Glied der Benzoësäurereihe, die Cuminsäure, verhält sich abweichend; sie passirt, wie Hofmann gefunden hat und wie ich bestätigen kann, den Organismus ohne Veränderungen zu erleiden. Bei grofsen Gaben Toluylsäure kann jedoch auch ein Theil derselben unverändert im Harn wiedererscheinen; namentlich wenn die Säure im nüchternen Zustande genommen war, trübte sich der vollständig frische Harn beim Vermischen mit Salzsäure und setzte Toluylsäure ab. Es dürfte diese Beobachtung dafür sprechen, dafs die im frischen Harn gefundene Benzoësäure nicht unter allen Umständen ein Zersetzungsproduct der Hippursäure ist.

---

*) Gerhardt, traité de chim. organ. III, 603.

Untersuchungen über das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten;

von *Hermann Kopp*.

(Fortsetzung zu den Abhandlungen Bd. XCIV, S. 257 und Bd. XCV, S. 307 dieser Annalen.)

---

§ 51. Bei der Untersuchung der Regelmäſsigkeiten, welche sich in den specifischen Volumen der flüssigen Verbindungen zeigen, muſste ich früher (Bd. XCVI, S. 316 dieser Annalen) von einer genaueren Betrachtung der stickstoffhaltigen Verbindungen abstehen, da für diese, namentlich was die Kenntniſs der Ausdehnung durch die Wärme betrifft, nicht hinreichendes Material vorlag, die spec. Volume für die Siedepunkte als Beobachtungsresultate ableiten zu lassen. Um diese Lücke auszufüllen, habe ich einige, meistens in dem hiesigen Laboratorium unter Will's Leitung mit Sorgfalt dargestellte Stickstoffverbindungen untersucht; die Methoden waren dieselben, deren ich mich schon früher bedient hatte, und ich verweise hinsichtlich derselben namentlich auf Bd. XCIV, S. 257 ff. dieser Annalen.

§ 52. **Salpetersaures Aethyl** $C_4H_5NO_6$. — Diese Aetherart war nach Millon's Verfahren dargestellt, farblos und neutral. Bei der Bestimmung des Siedepunkts (Platin war in der Flüssigkeit zugegen; der Barometerstand war $728,4^{mm}$) zeigte das Thermometer:

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit; bei beginnendem Sieden	85°,0	85°,5
dann etwas steigend und schwankend zwischen	86,0 u. 86,2	86,5 u. 86,7
Kugel dann im Dampf, constant . .	85,8	86,3.

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des bei constantem Siedepunkt Ueberdestillirten beobachtete ich folgende,

den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *M* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	8,9	1115,2	4)	46,1	1169,4
2)	15,5	1124,3	5)	60,8	1192,9
3)	30,1	1144,8	6)	71,6	1210,7

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1) u. 2), aus 2) u. 3), aus 4) u. 5), aus 5) u. 6), so ergiebt sich für das scheinbare Volum des salpetersauren Aethyls bei t^0 der Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 1104{,}1 + 1{,}2168\, t + 0{,}0052576\, t^2 - 0{,}000020471\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0011021\, t + 0{,}0000047619\, t^2 - 0{,}0000000018541\, t^3.$$

Die nach dieser Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 1104,1 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	8,9	1,01005	1,01018	4)	46,1	1,05914	1,0591[illegible]
2)	15,5	1,01830	1,01815	5)	60,8	1,08043	1,0804[illegible]
3)	30,1	1,03686	1,03697	6)	71,6	1,09655	1,0966[illegible]

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des salpetersauren Aethyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0011290\, t + 0{,}0000047915\, t^2 - 0{,}0000000018413\, t^3,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		30	1,0377		60	1,0810	
		117			140			152
10	1,0117		40	1,0517		70	1,0962	
		127			144			154
20	1,0244		50	1,0661		80	1,1116	
		133			149			154
30	1,0377		60	1,0810		90	1,1270	

Das spec. Gewicht des salpetersauren Aethyls fand ich = 1,1123 bei 15°,5, auf 0° reducirt = 1,1322.

§ 53. **Nitrobenzol** $C_{12}H_5NO_4$. — Die nach Mitscherlich's Verfahren dargestellte Verbindung begann bei 194° zu sieden (Platin war in der Flüssigkeit zugegen; der Barometerstand war 729,4^{mm}); das zuerst Uebergehende war trübe, und der Siedepunkt stieg rasch. Als das Destillat klar überging, zeigte das Thermometer :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit, sehr langsam steigend	214-215°	219-220°.

Das klare gelbliche Destillat, welches bei 219 bis 220° übergegangen war, ergab bei der Untersuchung der Ausdehnung folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *N* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	14,4	867,4	6)	97,6	929,2
2)	24,4	874,4	7)	104,6	935,2
3)	31,2	879,2	8)	140,7	965,8
4)	65,4	904,6	9)	155,5	978,5
5)	79,3	915,1	10)	163,7	986,3

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 6), 7) u. 8), aus 8), 9) u. 10), so ergiebt sich für das scheinbare Volum des Nitrobenzols bei t^0 der Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 857,4 + 0,68537\,t + 0,00042955\,t^2 + 0,0000011698\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0,00079936\,t + 0,00000050099\,t^2 + 0,0000000013644\,t^3.$$

Die nach dieser Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 857,4 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	14,4	1,01166	1,01161	6)	97,6	1,08374	1,08406
2)	24,4	1,01983	1,01982	7)	104,6	1,09074	1,09065
3)	31,2	1,02543	1,02547	8)	140,7	1,12643	1,12619
4)	65,4	1,05505	1,05480	9)	155,5	1,14124	1,14154
5)	79,3	1,06730	1,06722	10)	163,7	1,15034	1,15029

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Nitrobenzols bei t^0 den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}0008263\,t + 0{,}0000052249\,t^2 + 0{,}0000000013779\,t^3,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist:

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000	84	80	1,0701	95	160	1,1512	111
10	1,0084	84	90	1,0796	96	170	1,1623	113
20	1,0168	85	100	1,0892	98	180	1,1736	117
30	1,0253	87	110	1,0990	100	190	1,1853	119
40	1,0340	88	120	1,1090	102	200	1,1972	121
50	1,0428	90	130	1,1192	105	210	1,2093	125
60	1,0518	91	140	1,1297	107	220	1,2218	
70	1,0609	92	150	1,1404	108			
80	1,0701		160	1,1512				

Das spec. Gewicht des Nitrobenzols fand ich = 1,1866 bei 14°,4, auf 0° reducirt = 1,2002.

§ 54. **Anilin** $C_{12}H_7N$. — Das Präparat, vor längerer Zeit bereitet, war dunkelgefärbt geworden. Bei der Rectification (Platin war in der Flüssigkeit zugegen, der Barometerstand war 737,2^{mm}) begann das Sieden bei 150°; das hier Uebergehende war trübe. Der Siedepunkt stieg rasch, und das Destillat ging nun klar über. Als der Siedepunkt constant wurde, zeigte das Thermometer:

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit, schwankend zwischen	180°,8 u. 181°,0	184°,9 u. 185°,1
Kugel im Dampf, constant	180°,7	184°,8

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des klaren, etwas gelblichen Destillats, das bei constantem Siedepunkt über-

gegangen war, beobachtete ich folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *N*:

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	6,8	856,9	5)	65,0	899,3	9)	121,9	946,5
2)	13,7	861,6	6)	78,5	910,0	10)	134,9	958,1
3)	25,9	870,1	7)	98,9	926,9	11)	143,5	965,9
4)	41,3	881,5	8)	107,1	933,8	12)	153,7	976,1

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 7), 8, u. 9), aus 10), 11) u. 12), so erhält man für das scheinbare Volum des Anilins bei t^0 den Ausdruck:

$$\mathfrak{V} = 852{,}2 + 0{,}67357\, t + 0{,}00076515\, t^2 + 0{,}0000051446\, t^3$$

oder, das Volum bei $0^0 = 1$ gesetzt:

$$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0007904\, t + 0{,}00000089784\, t^2 + 0{,}0000000060369\, t^3."$$

Die nach der letzteren Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 852,2 als Einheit bezogen werden:

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	6,8	1,00552	1,00542	7)	98,9	1,08766	1,08753
2)	13,7	1,01103	1,01100	8)	107,1	1,09575	1,09569
3)	25,9	1,02105	1,02108	9)	121,9	1,11065	1,11078
4)	41,3	1,03438	1,03421	10)	134,9	1,12427	1,12444
5)	65,0	1,05527	1,05533	11)	143,5	1,13342	1,13369
6)	78,5	1,06782	1,06787	12)	153,7	1,14539	1,14488

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Anilins bei t^0 den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}0008173\, t + 0{,}0000091940\, t^2 + 0{,}0000000062784\, t^3,$$

nach welchem folgende Tabelle berechnet ist:

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		70	1,0619		140	1,1341	
		83			97			113
10	1,0083		80	1,0716		150	1,1454	
		84			99			115
20	1,0167		90	1,0815		160	1,1569	
		86			100			117
30	1,0253		100	1,0915		170	1,1686	
		89			103			120
40	1,0342		110	1,1018		180	1,1806	
		91			106			122
50	1,0433		120	1,1124		190	1,1928	
		92			107			
60	1,0525		130	1,1231				
		94			110			
70	1,0619		140	1,1341				

Das spec. Gewicht des Anilins fand ich = 1,0251 bei 13°,7, auf 0° reducirt = 1,0361.

§ 55. Cyanmethyl (*Acetonitryl*) C_4H_3N. — Das Präparat war durch Destillation von trockenem Cyankalium mit methylätherschwefelsaurem Salz dargestellt. Bei der Siedepunktsbestimmung (Platin war in der Flüssigkeit zugegen; der Barometerstand war 745,1^{mm}) zeigte das Thermometer:

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit; bei Beginn des Siedens	69°	
rasch steigend bis	70,5	
Kugel dann im Dampf; langsam steigend	70,5–71,1	70°,9–72°,1.

Bei der Untersuchung der Ausdehnung des über 71° (corrigirte Angabe) übergegangenen farblosen Destillats beobachtete ich für die angegebenen Temperaturen folgende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *M*:

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	5,7	1137,3	5)	45,3	1196,1
2)	16,0	1151,8	6)	61,0	1222,6
3)	29,6	1171,4	7)	66,1	1231,8
4)	37,0	1182,7			

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichnngen aus 1) u. 2), aus 2) u. 3), aus 4) u. 5), aus 6) u. 7), so erhält man für das scheinbare Volum des Cyanmethyls bei *M* den Ausdruck:

$$\mathfrak{V} = 1129{,}7 + 1{,}3386\, t + 0{,}0019725\, t^2 + 0{,}000017256\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0011849\, t + 0{,}0000017461\, t^2 + 0{,}000000015275\, t^3.$$

Die nach der letzteren Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 1129,7 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum		Nr.	°C.	Scheinbares Volum	
		beobachtet	berechnet			beobachtet	berechnet
1)	5,7	1,00673	1,00681	5)	45,3	1,05878	1,05868
2)	16,0	1,01956	1,01947	6)	61,0	1,08224	1,08225
3)	29,6	1,03691	1,03700	7)	66,1	1,09038	1,09036
4)	37,0	1,04692	1,04700				

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Cyanmethyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0{,}0012118\, t + 0{,}0000017780\, t^2 + 0{,}000000015322\, t^3,$$

nach welchem die folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		30	1,0384		60	1,0824	
		122			139			164
10	1,0122		40	1,0523		70	1,0988	
		128			146			173
20	1,0250		50	1,0669		80	1,1161	
		134			155			
30	1,0384		60	1,0824				

Das spec. Gewicht des Cyanmethyls fand ich = 0,8191 bei 16°,0, auf 0° reducirt = 0,8347.

§ 56. **Cyanphenyl** *(Benzonitryl)* $C_{14}H_5N$. — Diese von Fehling entdeckte Substanz war mir von dem Letzteren mitgetheilt worden. Die Flüssigkeit war etwas gelblich; bei der Rectification (Platin war zugegen, der Barometerstand war 733,4^{mm}) begann das Sieden bei 186°, und die zuerst übergehenden Tropfen waren trübe; das Thermometer zeigte dann :

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Kugel in der Flüssigkeit, sehr constant	186°,4	190°,8
Kugel im Dampf, ganz constant . .	186 ,2	190 ,6.

Das bei constantem Siedepunkt übergegangene wasserhelle Destillat ergab mir für die angegebenen Temperaturen folgende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *N* :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	10,1	855,1	5)	58,4	891,8	9)	126,9	950,0
2)	16,8	859,7	6)	73,5	903,7	10)	140,8	963,4
3)	22,0	863,4	7)	85,7	913,6	11)	157,0	979,8
4)	44,6	881,2	8)	105,7	930,9	12)	169,0	992,1

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 7), 8) u. 9), aus 10), 11) u. 12), so ergiebt sich für das scheinbare Volum des Cyanphenyls bei t^0 der Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 846,9 + 0,76806\, t - 0,00028085\, t^2 + 0,0000049161\, t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0,0009069\, t - 0,00000033162\, t^2 + 0,0000000058049\, t^3.$$

Die nach der letzteren Formel für die angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn diese auf 846,9 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	10,1	1,00968	1,00914	7)	85,7	1,07876	1,07893
2)	16,8	1,01511	1,01518	8)	105,7	1,09919	1,09902
3)	22,0	1,01948	1,01985	9)	126,9	1,12174	1,12161
4)	44,6	1,04050	1,04030	10)	140,8	1,13756	1,13732
5)	58,4	1,05302	1,05300	11)	157,0	1,15693	1,15666
6)	73,5	1,06707	1,06717	12)	169,0	1,17145	1,17152

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Cyanphenyls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0009338\, t - 0,00000030722\, t^2 + 0,0000000057960\, t^3,$$

nach welchem die folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000	93	70	1,0659	98	140	1,1406	122
10	1,0093	93	80	1,0757	100	150	1,1528	124
20	1,0186	93	90	1,0857	104	160	1,1652	131
30	1,0279	94	100	1,0961	106	170	1,1783	136
40	1,0373	94	110	1,1067	110	180	1,1919	142
50	1,0467	95	120	1,1177	112	190	1,2061	148
60	1,0562	97	130	1,1289	117	200	1,2209	
70	1,0659		140	1,1406				

Das spec. Gewicht des Cyanphenyls (Benzonitryls) fand ich = 1,0084 bei 16°,8, auf 0° reducirt = 1,0230.

§ 57. **Senföl** *(Schwefelcyanallyl; Schwefelcyanpropylenyl)* $C_8H_5NS_2$. — Das nach längerem Aufbewahren gelblich gewordene Präparat zeigte bei der Bestimmung des Siedepunkts (Platin war in der Flüssigkeit zugegen; der Barometerstand war 728,9^{mm}):

	Uncorrigirt	Corrigirt (§ 3)
Bei Beginn des Siedens	147°,2	149°,6
rasches Steigen des Siedepunkts bis . .	148 ,0	150 ,4
dann langsames Steigen bis	148 ,3	150 ,7

wo es sich, auch als die Kugel im Dampf befindlich war, stationär erhielt.

Das bei 150°,4 bis 150°,7 übergegangene farblose Destillat ergab bei der Untersuchung der Ausdehnung folgende, den angegebenen Temperaturen entsprechende Raumerfüllungen in dem Dilatometer *N*:

Nr.	°C.	Scheinbares Volum	Nr.	°C.	Scheinbares Volum
1)	10,1	878,1	6)	86,1	950,9
2)	21,1	887,9	7)	96,8	962,3
3)	35,9	901,0	8)	111,7	978,7
4)	56,6	921,1	9)	122,9	991,9
5)	70,7	934,9	10)	130,9	1002,0

Nimmt man als definitive Bedingungsgleichungen die Summen der Bedingungsgleichungen aus 1), 2) u. 3), aus 4), 5) u. 6), aus 6), 7) u. 8), aus 8), 9) u. 10), so er-

hält man für das scheinbare Volum des Senföls bei t^0 den Ausdruck :

$$\mathfrak{V} = 868,6 + 0,90714\,t + 0,0000040\,t^2 + 0,0000063901\,t^3$$

oder, das Volum bei 0° = 1 gesetzt :

$$\mathfrak{V} = 1 + 0,0010444\,t + 0,0000000046051\,t^2 + 0,0000000073568\,t^3.$$

Die nach dieser Formel für die oben angegebenen Temperaturen sich berechnenden Volume sind, verglichen mit den beobachteten, wenn letztere auf 868,6 als Einheit bezogen werden :

Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet	Nr.	°C.	Scheinbares Volum beobachtet	Scheinbares Volum berechnet
1)	10,1	1,01094	1,01056	6)	86,1	1,09475	1,09464
2)	21,1	1,02222	1,02211	7)	96,8	1,10787	1,10791
3)	35,9	1,03730	1,03784	8)	111,7	1,12676	1,12697
4)	56,6	1,06044	1,06045	9)	122,9	1,14195	1,14206
5)	70,7	1,07633	1,07646	10)	130,9	1,15358	1,15329

Die letztere Formel giebt, corrigirt für die Glasausdehnung des angewendeten Dilatometers, für das wahre Volum des Senföls bei t^0 den Ausdruck :

$$V = 1 + 0,0010713\,t + 0,0000000032701\,t^2 + 0,0000000073569\,t^3.$$

nach welchem die folgende Tabelle berechnet ist :

°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.	°C.	Volum	Diff.
0	1,0000		50	1,0546		100	1,1148	
		107			114			132
10	1,0107		60	1,0660		110	1,1280	
		108			117			138
20	1,0215		70	1,0777		120	1,1418	
		109			120			143
30	1,0324		80	1,0897		130	1,1561	
		110			124			147
40	1,0434		90	1,1021		140	1,1708	
		112			127			154
50	1,0546		100	1,1148		150	1,1862	

Das spec. Gewicht des Senföls fand ich = 1,0173 bei 10°,1, auf 0° reducirt = 1,0282.

Ueber die Einwirkung von Stickoxydgas auf wasserfreie Schwefelsäure;

von *Adolph Brüning*.

(Ausgeführt unter der Leitung des Herrn Professor Dr. Fresenius im Laboratorium zu Wiesbaden.)

Die Ansichten über die Constitution der Verbindungen, welche die Oxydationsstufen des Stickstoffs mit Schwefelsäure eingehen, sind sehr verschieden. Besonders widersprechend sind die Angaben in Bezug auf die Einwirkung von Stickoxydgas auf Schwefelsäure. Während es jetzt vollständig entschieden ist, dafs Stickoxydgas mit Schwefelsäurehydrat in keiner Weise Verbindungen eingeht und von demselben nicht absorbirt wird, so war man doch noch nicht vollständig im Klaren über das Verhalten der vollkommen wasserfreien Körper zu einander. H. Rose erhielt eine Verbindung, indem er trockenes Stickoxydgas in einen Ballon treten liefs, aus dem die Luft durch ein indifferentes Gas vertrieben, und dessen Wände mit wasserfreier Schwefelsäure überzogen waren. Er giebt der entstandenen amorphen, nach dem Schmelzen krystallisirten Verbindung die Formel $2 SO_3, NO_2$ und führt unter den Reactionen des Körpers an, dafs er mit Weingeist Salpeteräther gebe, was sich schlecht mit der Annahme verträgt, dafs die Verbindung Stickoxyd enthalte. Koene widerspricht, auch auf diese Reaction Bezug nehmend, den Angaben über die Bildung des Körpers, und sagt, dafs er auf angegebene Weise nichts Anderes habe erhalten können als eine durch etwas salpetrige Säure verunreinigte Schwefelsäure.

Indem ich mich nun zu einer Arbeit über die Verbindungen, welche gewöhnlich unter dem Namen „Krystalle der Bleikammern“ zusammengefafst werden, entschlofs, schien es

mir das Nächstliegende zu sein, das Verhalten von Stickoxydgas gegen wasserfreie Schwefelsäure gründlich kennen zu lernen.

Zu dem Ende gab ich zunächst in einen trocknen Kolben wasserfreie Schwefelsäure, und nachdem ich den Hals vor der Lampe schon etwas verengt, trieb ich die Luft mit Kohlensäure aus und füllte ihn dann mit Stickoxydgas. Er wurde jetzt, ohne dafs eine Spur Luft zutreten konnte, zugeschmolzen und später, nachdem die Schwefelsäure durch Erwärmen etwas vertheilt und allseitig mit Stickoxydgas in Berührung gekommen war, wieder geöffnet. Nur an der Spitze entstand bei Zutritt der Luft eine schwache Braunfärbung von Untersalpetersäure, der Hauptmasse nach war das Stickoxydgas verschwunden. Dagegen liefs der Kolben sehr deutlich den Geruch von schwefliger Säure wahrnehmen. Das Gas konnte sich auf keine andere Weise gebildet haben, als aus der Schwefelsäure, welche an das Stickoxydgas 1 Aeq. Sauerstoff abgegeben hatte, um NO_3 (oder NO_4) zu bilden, welche dann mit Schwefelsäure zu einer Verbindung zusammengetreten war. Diefs war auch wirklich geschehen, denn nachdem ich die schweflige Säure mit Kohlensäure ausgetrieben hatte, entwickelten sich bei der Zersetzung der Substanz durch wenig Wasser, unter vorübergehender Blaufärbung, rothe Dämpfe von NO_3 oder NO_4.

Ich suchte mir nun Gewifsheit über diese merkwürdige Zersetzung zu verschaffen und wandte zu den folgenden Versuchen gerade, 4 bis 5 Decimeter lange, an beiden Seiten ausgezogene Röhren von 15^{mm} Durchmesser im Lichten an, in denen ich die Schwefelsäure mehrmals sublimirte, und durch welche ich so lange Kohlensäure leitete, bis eine durch Jodamylum gebläute Flüssigkeit durch das ausströmende Gas nicht mehr entfärbt wurde, was anfangs geschah in Folge eines geringen Gehaltes der Schwefelsäure an schwef-

liger Säure. Gleich beim Eintreten des Stickoxydgases in diese mit trockener reiner Schwefelsäure gefüllten Röhren entstanden dichte Nebel, wohl von der äufserst flüchtigen Verbindung von schwefliger Säure mit Schwefelsäure herrührend. Wurden die Röhren, nach längerem Durchströmen von Stickoxyd, an beiden Enden zugeschmolzen, längere Zeit erwärmt, und dann wieder geöffnet, so zeigte das vorgeschlagene Wasser, durch welches ich mit Kohlensäure die entstandenen Producte trieb, den Geruch und die Reactionen der schwefligen Säure in hohem Grade. Oeffnete man die Röhren unter Wasser, so konnte man eine bedeutende Volumverminderung wahrnehmen, indem das Wasser heftig hineinstürzte, um rasch von den sich entwickelnden Gasen wieder herausgedrängt zu werden. Diese Versuche bestätigen somit, dafs Stickoxydgas auf wasserfreie Schwefelsäure in der Weise einwirkt, dafs es einem Theil derselben Sauerstoff entzieht, um sich als salpetrige Säure, beziehungsweise Untersalpetersäure, mit dem andern Theil zu verbinden.

Ich suchte jetzt die Quantität der schwefligen Säure zu bestimmen, welche durch eine gewisse Menge Stickoxydgas in Freiheit gesetzt wird, um daraus sehen zu können, ob salpetrige Säure oder Untersalpetersäure gebildet wird. Wenn ein Aequivalent Stickoxydgas ein Aequivalent schweflige Säure frei machte, mufste sich salpetrige Säure bilden; machte sie zwei frei, so bildete sich Untersalpetersäure. — Der Versuch wurde ebenfalls in einer zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, doch mit der Abänderung, dafs sich die völlig reine Schwefelsäure in dieser Röhre wiederum in einer zugeschmolzenen kleinen Röhre (die nach Anfüllung des Rohres mit Stickoxydgas und Zuschmelzen desselben durch Schütteln zertrümmert wurde) befand. Der leere Raum der kleinen Röhre war mit Kohlensäuregas gefüllt. Ohne dieses Einschmelzen der Schwefelsäure hätte man das

zur Anwendung kommende Stickoxydgas nicht bestimmen können.

Die Röhre faſste 56 Cubikcentimeter. Das bei 15° C. gemessene Stickoxydgas, auf 0° reducirt, giebt 53,09 Cubikcentimeter und entspricht 0,07108 Grm. Die schweflige Säure wurde auf die Weise bestimmt, daſs man das Gas mittelst Kohlensäure austrieb, durch ein Kölbchen mit vorgeschlagenem Wasser, dann durch eine mit benetztem Glas angefüllte Glasröhre, und zuletzt in eine Jodlösung von bekanntem Gehalt leitete, um die schweflige Säure möglichst zurückzuhalten. Vorgeschlagen wurden 50 Cubikcentimeter einer Jodlösung, deren jeder 0,0053 Grm. Jod enthielt. Der Ueberschuſs des Jods wurde mit 50 Cubikcentimetern einer Lösung von schwefliger Säure weggenommen, und deren Ueberschuſs mit 11,8 Cubikcentimeter Jodlösung zurücktitrirt. 50 Cubikcentimeter der wässerigen schwefligen Säure entsprachen 13,8 Cubikcentimetern Jodlösung. Von der bei dem Versuche entstandenen schwefligen Säure wurden demnach in Anspruch genommen 48 Cubikcentimeter Jodlösung, 0,2544 Jod enthaltend. Diese Menge Jod entspricht 0,0641 schwefliger Säure. Der Berechnung nach hätten 0,0757 Grm. schweflige Säure gefunden werden müssen, wenn man annimmt, daſs ein Aequivalent Stickoxyd das Auftreten von einem Aequivalent schwefliger Säure veranlaſst. Wenn die gefundene Zahl auch nur annähernd mit der berechneten übereinstimmt, was wohl darin seinen Grund haben mag, daſs die Kohlensäure die schweflige Säure nicht vollständig auszutreiben vermochte, so ist doch die Uebereinstimmung hinreichend, um zu beweisen, daſs salpetrige Säure und nicht Untersalpetersäure gebildet wird. Schon aus diesem Versuche ergab sich also, daſs die Verbindung aus Schwefelsäure und salpetriger Säure besteht, und es handelte sich jetzt um

Gewinnung des Körpers in einem zur Analyse anwendbaren Zustande.

Die Hauptsorgfalt mufste bei der Darstellung darauf verwandt werden, die Schwefelsäure sowohl wie das Stickoxydgas *vollständig* trocken anzuwenden, was bei dem letzteren besonders schwer hielt. In dieser Schwierigkeit mag auch wohl der Grund liegen, dafs Manche die feste Verbindung nicht erhalten haben; denn es bedarf nur einer geringen Menge Wasser, um sie in Schwefelsäurehydrat gelöst zu halten.

Die Schwefelsäure befand sich in einer U förmigen Röhre, die erwärmt werden konnte und durch einen Gypsverband mit einer zweiten in Verbindung stand. Letztere war bestimmt, die Schwefelsäure aufzunehmen, welche besonders zu Anfang des Versuchs sich stark verflüchtigte. Wird die Operation gehörig geleitet, so tritt fast nur schweflige Säure am Ausgangsrohre auf. Die Temperatur mufs fortwährend gesteigert werden, und gegen Ende wird fast bei der Siedhitze der Verbindung Stickoxydgas durchgeleitet.

Zur Analyse wurde ein Theil der Substanz geschmolzen und in fest verschlossenen Röhrchen gewogen.

0,7724 Grm. Substanz gaben 1,5420 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 68,49 pC. Schwefelsäure.

0,5692 Grm. Substanz gaben ferner 1,1336 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 68,33 pC. Schwefelsäure.

Im Mittel also 68,41 pC. Nimmt man für die Verbindung die Formel 2 SO_3, NO_3 an, so berechnen sich 67,79 pC. Schwefelsäure.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der etwas modificirten Dumas'schen Methode *) ausgeführt.

---

*) Fresenius, Anl. zur quantit. Analyse, 3. Aufl., § 153.

0,3880 Grm. Substanz gaben 37 Cubikcentimeter reines Stickgas, feucht bei 758mm Barometerstand und einer Temperatur von 9° C. gemessen. Nach angebrachten Correctionen bleiben 35,38 Cubikcentimeter, die 0,0442 Grm. wiegen, entsprechend 11,39 pC. Stickstoff, während die Formel 11,86 pC. erfordert.

	Gefunden	Berechnet
$2\,SO_3$	68,41	67,79
NO_2	30,91	32,21
	99,32	100,00.

Es ist somit als bewiesen zu betrachten, dafs die Einwirkung des Stickoxyds auf wasserfreie Schwefelsäure durch folgende Gleichung ausgedrückt wird :

$$3\,SO_3 + NO_2 = (2\,SO_3, NO_2) + SO_2.$$

Den Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 217° C. Der Erstarrungspunkt liefs sich schwieriger bestimmen, weil die geschmolzene Substanz lange durchsichtig blieb und erst bei 187° C. vollständig undurchsichtig wurde.

Geschmolzen ist der Körper röthlich gelb, noch stärker erhitzt wird seine Farbe immer dunkler, bis er sich endlich bei ziemlich hoher Temperatur verflüchtigt. Wasser zersetzt ihn sofort, an der Luft liegend läfst er fortwährend NO_2 abdunsten, indem Wasser angezogen wird. Zuletzt wird der Körper ganz flüssig.

Die Reactionen desselben stimmen mit den von H. Rose angegebenen überein, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs auch de la Provostaye *) denselben Körper erhalten hat, als er flüssige Untersalpetersäure mit flüssiger schwefliger Säure zusammenbrachte. Ob nun in dieser Verbindung NO_2 mit $2\,SO_3$ verbunden ist, oder ob, wie de la Provostaye meint, ein Aequivalent Schwefelsäure mit einem anderen

*) Journ. f. pract. Chem. XXI, 401.

Aequivalent Schwefelsäure gepaart erscheint, in der ein Atom Sauerstoff durch ein Atom NO_4 vertreten ist, wird nicht leicht experimentell zu beweisen sein.

Das Verhältnifs, in welchem diese Verbindung zu den Krystallen der Bleikammern steht, ob denselben wirklich diese wasserfreie Verbindung zu Grunde liegt, und überhaupt die nähere Kenntnifs des Körpers selbst, hoffe ich in einer Fortsetzung meiner Arbeit geben zu können.

Analysen von Meteoreisen aus Mexico;

von Dr. *Evan Pugh.*

Die Meteoreisen, deren Zusammensetzung Dr. Pugh auf meinen Wunsch ausgemittelt hat, verdanke ich der Güte des Herrn G. A. Stein zu Darmstadt, der während eines vieljährigen Aufenthaltes in Mexico Gelegenheit hatte, vier ausgezeichnete Massen zu acquiriren und über das Vorkommen dieses Eisens genaue Erkundigungen einzuziehen. Seine interessanten Mittheilungen darüber, sowie die äufsere Beschreibung dieser Massen sind in dem Aprilheft der Sitzungsberichte der Wiener Academie der Wissenschaften zu finden. Hier sei nur im Allgemeinen erwähnt, dafs die von Herrn Stein nach Europa mitgebrachten Massen alle aus dem Hochthale von Toluca, aus der Nähe des indischen Pfarrdorfes Jiquipilco, herstammen, wo schon seit Ende des vorigen Jahrhunderts eine grofse Zahl von zum Theil sehr schweren Meteoreisenstücken gefunden worden ist, von denen viele von einem dortigen Schmied zu Aexten, Pflugschaaren u. dergl. verarbeitet wurden. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs alle diese Massen, die nach der Schätzung des Herrn Stein innerhalb des kleinen Raumes von ungefähr einer Meile ge-

funden worden sind, von einem einzigen vorgeschichtlichen Meteor herrühren, obgleich sie nicht unbedeutende Verschiedenheiten in der Quantität der Bestandtheile zeigen. Von den von Herrn Stein mitgebrachten vier Stücken wiegt das eine 5½ Pfund *), das zweite 13 Pfund, das dritte 19¼ Pfund, das vierte 220 Pfund. Die Bestandtheile des 13 Pfund schweren Stückes habe ich schon früher durch Dr. Uricoechea ausmitteln lassen. Das Resultat der Analyse ist im Bd. XCI, S. 249 dieser Annalen publicirt. Von Dr. Pugh ist die Analyse der 19¼ und der 220 Pfund schweren Masse gemacht worden. Die ausführliche Beschreibung dieser Analysen findet man in seiner Dissertation: Miscellaneous chemical analyses; Göttingen 1856.

I. *Die 220 Pfund schwere Masse* **).

Sie ist mit einer ziemlich dicken Oxydrinde bedeckt, in der sich viele metallglänzende, gelbliche Blättchen von Schreibersit (Phosphornickeleisen) befinden. Auch kommen auf derselben viele gelbe Tröpfchen von Eisenchloridlösung zum Vorschein, wie man es auch schon bei anderen Meteoreisen beobachtet hat. Auf der metallischen polirten Schnittfläche zeigen sie sich jedoch nicht.

Dieses Eisen hat einen grofsblätterig-krystallinischen Bruch und zeigt nach dem Poliren und Aetzen ausgezeichnet schöne, sehr vollkommene Widmannstedten'sche Figuren, sehr ähnlich denen des Eisens von Elbogen. Es ist nicht passiv. Bei der Auflösung in verdünnter Salzsäure entwickelt es schwefelwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas, zum Beweis dafs es Einfach-Schwefeleisen eingemengt enthält. Verschie-

*) Es ist gegenwärtig im Besitz des Hrn. Dr. Jordan zu Saarbrück.

**) Herr Stein beabsichtigt, diese Masse zerschneiden zu lassen und in einzelnen Stücken zu verkaufen, das Pfund zu 2 bis 3 Louisd'or je nach der Gröfse.

dene Proben hinterliefsen dabei 0,9 und 1,24 Procent schwarzen unlöslichen Rückstand, bestehend aus Phosphornickeleisen, Graphit und mikroscopischen Körnchen von einem gelblichen und einem farblosen Mineral. Zwei Analysen von diesem Eisen gaben :

	I.		II.
Eisen	90,43		90,08
Nickel	7,62		7,10
Kobalt	0,72		—
Schreibersit	0,56		—
Phosphor	0,15		—
Kupfer und Zinn	0,03		—
Schwefel	0,03	In Salzsäure unlöslich	1,24
Graphit u. unlösl. Mineralien	0,34		—
	99,88.		

Die oxydirte Rinde bestand aus :

Eisenoxyd	51,490
Wasser	13,270
Kieselsäure	7,471
Thonerde	0,793
Magnesia	0,211
Metallischem Eisen	20,506
Nickel	4,127
Kobalt	0,399
Schreibersit	0,664
Phosphor	0,177
Graphit, Kalk, Chlor, Ammoniak	—
	99,108.

II. *Die 19¼ Pfund schwere Masse.*

Ihre Oberfläche ist viel weniger oxydirt, als die der gröfseren Masse, was in dem Umstand seinen Grund haben mag, dafs letztere in einem feuchten Flufsbett gelegen hat.

Man bemerkt darin ebenfalls Blättchen von Schreibersit, so wie sie auch gelbe Tröpfchen von Eisenchlorid ausschwitzt. Was aber dieses Meteoreisen noch besonders merkwürdig macht, ist, dafs es hier und da, selbst mitten in seiner Masse, kleine Parthieen von grünlichem, körnigem Olivin enthält. Es ist ganz ungewöhnlich hart, viel härter als die grofse Masse, so dafs es nur sehr schwierig von den Schneidewerkzeugen angegriffen wird und sie rasch stumpf macht. Sein Bruch ist ebenfalls sehr grofsblätterig krystallinisch. Beim Aetzen giebt es sehr vollkommene Figuren. Es ist nicht passiv. Bei der Auflösung in Salzsäure entwickelte es kein Schwefelwasserstoffgas. Proben von verschiedenen Stellen hinterliefsen 0,568 und 1,58 pC. unlöslichen schwarzen Rückstand, der aus Phosphornickeleisen, Graphit und durchscheinenden Körnchen von einem farblosen, einem rubinrothen und einem grünlichen Mineral bestand (vgl. Annal. Bd. XCI, S. 251). Drei Analysen von diesem Eisen gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Eisen	87,894	88,280	87,880
Nickel	9,056	8,896	8,860
Kobalt	1,070	1,040	0,893
Phosphor	0,620	0,784	0,857
Schreibersit	0,344	—	—
Mangan	0,201	—	—
Graphit und Mineralien .	0,224	—	1,236
Kupfer und Zinn . . .	Spuren	—	—
	99,409.		

Man sieht, dafs dieses Eisen durch einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Phosphor und Kobalt ausgezeichnet ist, was wohl die Ursache seiner grofsen Härte sein mag.

W.

Untersuchung eines am 11. Mai 1855 auf Oesel niedergefallenen Meteorsteins;

von *Adolph Goebel*,

Assistent am Universitätslaboratorium zu Dorpat *).

Am 11. Mai (neuen Styls) fiel im nordwestlichen Theil der Insel Oesel, bei dem am Ostufer der Bai von Piddul belegenen, zum Krongute *Mustelhof* gehörigen *Kaande*-Gesinde unter donnerähnlichem Getöse ein Meteorstein (wahrscheinlich zugleich mit mehreren anderen); die davon später gesammelten, wohl den gröfsten Theil der ursprünglichen Gesammtmasse bildenden Bruchsücke wogen etwa 6 Kilogramm. An dem Stein fand sich eine 0,5 bis 0,75 Millimeter dicke, reinschwarze, unveränderte Körnchen metallischen Eisens einschliefsende Rinde; die Grundmasse war meistens heller, an anderen Stellen dunkler blaugrau, an den helleren Stellen ziemlich fest und hart, an den dunkleren etwas bröcklich. Die frischen Bruchflächen zeigten unter der Loupe eine grofse Menge silberweifser metallischer Körnchen von nickelhaltigem Eisen; glänzend gelbe Punkte und Körnchen von Schwefeleisen; schwarze oder blauschwarze Körnchen, die wohl ein Gemenge mehrerer Mineralien, namentlich von Einfach-Schwefeleisen, Chromeisen und vielleicht Augit sind; endlich kugelige Ausscheidungen, die dichter, härter, feinkörniger und bisweilen dunkler sind als die übrige Grundmasse. Die gepulverte Grundmasse liefs nach dem Absondern des durch einen Magnet Ausziehbaren und dem Schlämmen des Rückstandes erkennen, dafs sie wesentlich aus einem rein weifsen, durchscheinenden, krystallinischen Mineral bestand. Diese Grundmasse, deren spec. Gewicht = 3,668 bei 17° war,

---

*) Auszugsweise aus dem Archiv Liv-, Esth- und Kurlands, Bd. I, Lief. 3.

wurde durch Säuren in ein lösliches (Olivin) und ein Gemenge mindestens zweier unlöslicher Silicate zerlegt, für welche letzteren es unentschieden blieb, ob sie Labrador und Hornblende oder Oligoklas und Augit seien.

Nach der Analyse des magnetischen und des unmagnetischen Antheils (des in Chlorwasserstoffsäure löslichen und des darin unlöslichen Theils des letzteren) und der Berechnung der erhaltenen analytischen Resultate ist die Zusammensetzung des Meteorsteins :

Hundert Theile enthalten :

13,07 magnetischen Antheils		12,75	Nickeleisen,
		0,25	Schwefeleisen,
		0,04	unlösliches Chromeisen,
		0,01	lösliches Chromeisen,
		0,01	Phosphoreisen und Zinn.
86,93 unmagnetischen Antheils . .	In Chlorwasserstoffsäure löslich 46,86	41,13	Olivin,
		5,59	Schwefeleisen,
		0,11	Chromeisen,
		0,03	Phosphoreisen.
	In Chlorwasserstoffsäure unlöslich 40,08	38,88	Labrador u. Hornblende oder Oligoklas u. Augit,
		0,40	unlösliches Chromeisen,
		0,57	lösliches Chromeisen,
		0,23	Phosphoreisen.

Oder die Gemengtheile im Ganzen :

	entweder		oder
Nickeleisen	12,75	. . . .	12,75
Schwefeleisen	5,84	. . . .	5,84
Unlösl. Chromeisen mit Zinnerz	0,44	. . . .	0,44
Lösliches Chromeisen . . .	0,69	. . . .	0,69
Phosphoreisen	0,27	. . . .	0,27
Olivin	41,13	. . . .	41,13
Labrador	6,13	Oligoklas	7,70
Hornblende	32,75	Augit	31,18
	100,00		100,00.

Ueber das Sulfobenzid;

von *H. Gericke*.

Mitscherlich entdeckte 1834 einen gut krystallisirenden Körper, der bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Benzin entsteht; er enthielt den Namen Sulfobenzid und wurde als eine Verbindung des Kohlenwasserstoffs Benzid mit schwefliger Säure ($C_{12}H_5 + SO_2$) angesehen. — Gerhardt verdoppelte die Formel und leitete sie vom Typus Wasserstoff ab, in welchem das eine Aequivalent H durch das Radical Sulfophenyl, das andere Aequivalent H durch das Radical Phenyl vertreten wird : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5S_2O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}$.

Auf Veranlassung des Herrn Professors Limpricht machte ich diesen Körper zum Gegenstande einer gröfseren Arbeit, deren ausführliche Beschreibung ich in kurzer Zeit veröffentlichen werde, während ich vorläufig nur einige Resultate mittheile.

Die rationelle Formel des Sulfobenzids halte ich für $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5SO_2\\C_{12}H_5SO_2\end{matrix}\right\}$; es wäre also ein sogenanntes Radical, welches in einem Atome 2 Aequivalente des Radicals $C_{12}H_5SO_2$ enthielte. — Hätte es die von Gerhardt aufgestellte Formel, so würde es sich wahrscheinlich durch Kali in sulfophenylsaures Kali und Benzin zerlegen lassen :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5S_2O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfobenzid}} + KHO_2 = \underbrace{C_{12}H_5KS_2O_6}_{\text{Sulfophenyl-saures Kali}} + \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzin}};$$

es erlitt aber nicht die geringste Veränderung, als es mit concentrirtem weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden auf 180° erhitzt wurde. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird jedoch das Sulfobenzid, wie schon Mitscherlich erwähnt, in Sulfophenylsäure übergeführt :

$$\underbrace{C_{24}H_{10}S_2O_4}_{\text{Sulfobenzid.}} + S_2H_2O_8 = 2\ \underbrace{C_{12}H_6S_2O_6}_{\text{Sulfophenylsäure.}}$$

Das Verhalten des Sulfobenzids gegen Salpetersäure ist sehr geeignet, die Nothwendigkeit der Verdoppelung der von Mitscherlich aufgestellten Formel $C_{12}H_5SO_2$ zu zeigen, welche auch schon durch die ungerade Anzahl der Wasserstoff- und Schwefeläquivalente geboten ist.

Wird das Sulfobenzid einige Zeit mit rauchender Salpetersäure erhitzt, so fällt Wasser aus der Lösung ein gelbes Product, das sich durch heifsen Weingeist in zwei Verbindungen, in Nitrosulfobenzid und Binitrosulfobenzid, zerlegen läfst.

Das *Nitrosulfobenzid*, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(NO_4)SO_2 \\ C_{12}H_5 \quad SO_2 \end{matrix}\right\}$, ist leicht löslich in heifsem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten als honiggelbe, weiche Masse ab, die in der Kälte fest wird; beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung erhält man kleine, undeutliche Krystalle; sie sind in Aether, aber nicht in Wasser löslich, schmelzen bei 90° bis 92° und zersetzen sich bei 250°. — Schwefelammonium verwandelt das Nitrosulfobenzid in eine Base, indem für die Untersalpetersäure Amid eintritt.

Das *Amidosulfobenzid*, $C_{24}H_9(NH_2)S_2O_4$, aus der salzsauren Verbindung mit Kali abgeschieden, besteht aus mikroscopischen vierseitigen Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich sind, beim Erhitzen erst schmelzen und sich dann zersetzen. — Die *salzsaure* Verbindung, $C_{24}H_9(NH_2)S_2O_4$, HCl, bildet wohlausgebildete, vierseitige Prismen, welche in Wasser und Alkohol löslich sind und bei etwa 90° schmelzen. In der concentrirten Lösung bringt Platinchlorid einen gelblich-braunen Niederschlag, $C_{24}H_9(NH_2)S_2O_4$, HCl, $PtCl_2$, hervor, der unter dem Mikroscop keine deutlichen Krystalle erkennen läfst. — Zu welcher Gruppe von Basen das Amidosulfobenzid gehört, habe ich noch nicht durch Versuche ermittelt, vielleicht ist es eine Imidbasis und die Formel wäre $N \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5SO_2 \\ C_{12}H_5SO_2 \\ H \end{matrix}\right.$ zu schreiben.

Gerhardt's Formel würde das Amidosulfobenzid als Sulfophenylanilid $N \left\{ \begin{array}{l} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{array} \right.$ erscheinen lassen.

Das *Binitrosulfobenzid*, $\left. \begin{array}{l} C_{12}H_4(NO_4)SO_2 \\ C_{12}H_4(NO_4)SO_2 \end{array} \right\}$, erhält man in gröfster Menge bei Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure zur Nitrirung des Sulfobenzids. Der mit Wasser entstandene Niederschlag stellt nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist seideglänzende, mikroscopische, rhombische Tafeln dar, die in heifsem Alkohol und Aether sehr schwer löslich sind, bei 164° schmelzen und über 320° unzersetzt sublimiren. — Von Schwefelammonium wird das Binitrosulfobenzid in *Biamidosulfobenzid*, $C_{24}H_8(NH_2)_2S_2O_4$, verwandelt, welches durch Kali aus der salpetersauren Lösung als gelblich-weifser, bald braun werdender Niederschlag gefällt wird; es ist leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen. Die salzsaure Verbindung, $C_{24}H_8(NH_2)_2S_2O_4$, 2 HCl, krystallisirt in vierseitigen, rhombischen Prismen, in deren Lösung Platinchlorid einen braunrothen, undeutlich krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{24}H_8(NH_2)_2S_2O_4$, 2 HCl, $PtCl_2$ hervorbringt. — Die rationelle Formel des Biamidosulfobenzids mufs ebenfalls noch durch weitere Versuche festgestellt werden; wahrscheinlich ist es eine zweisäurige Base, $N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_{24}H_8S_2O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$, wofür namentlich auch das Platinsalz, $N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_{24}H_8S_2O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \right.$, 2 HCl, $PtCl_2$, spricht, welches, abgesehen von den ungeraden Aequivalentzahlen, keine Halbirung in $N \left\{ \begin{array}{l} C_{12}H_4SO_2 \\ H \\ H \end{array} \right.$ gestattet.

Ueber die Verbindung des Kupferchlorürs mit Kohlenoxyd; nach *Berthelot* *).

Leblanc**) hatte vor einigen Jahren gefunden, daſs Kupferchlorürlösungen das Kohlenoxydgas in reichlicher Menge absorbiren. Die hierbei sich bildende Verbindung läſst sich nach Berthelot in folgender Weise im krystallisirten Zustande erhalten. Man bereitet eine gesättigte Lösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure, indem man in dieser Säure ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferspähnen auflöst, gieſst die klare Lösung ab und leitet zu 1½ Liter derselben die bei Zersetzung von 200 Grm. Oxalsäure durch Schwefelsäure sich entwickelnden Gase. Man wiederholt diese Operation mit derselben Flüssigkeit; dann theilt man dieselbe in zwei gleiche Theile, entwickelt aus dem einen durch Erhitzen das darin enthaltene Kohlenoxyd und läſst dasselbe durch den andern Theil Flüssigkeit absorbiren, in welchem sich alsdann bald perlmutterglänzende Blättchen ausscheiden. Letztere ergaben, durch Auspressen rasch getrocknet, nach zwei zu verschiedenen Zeiten angestellten Analysen :

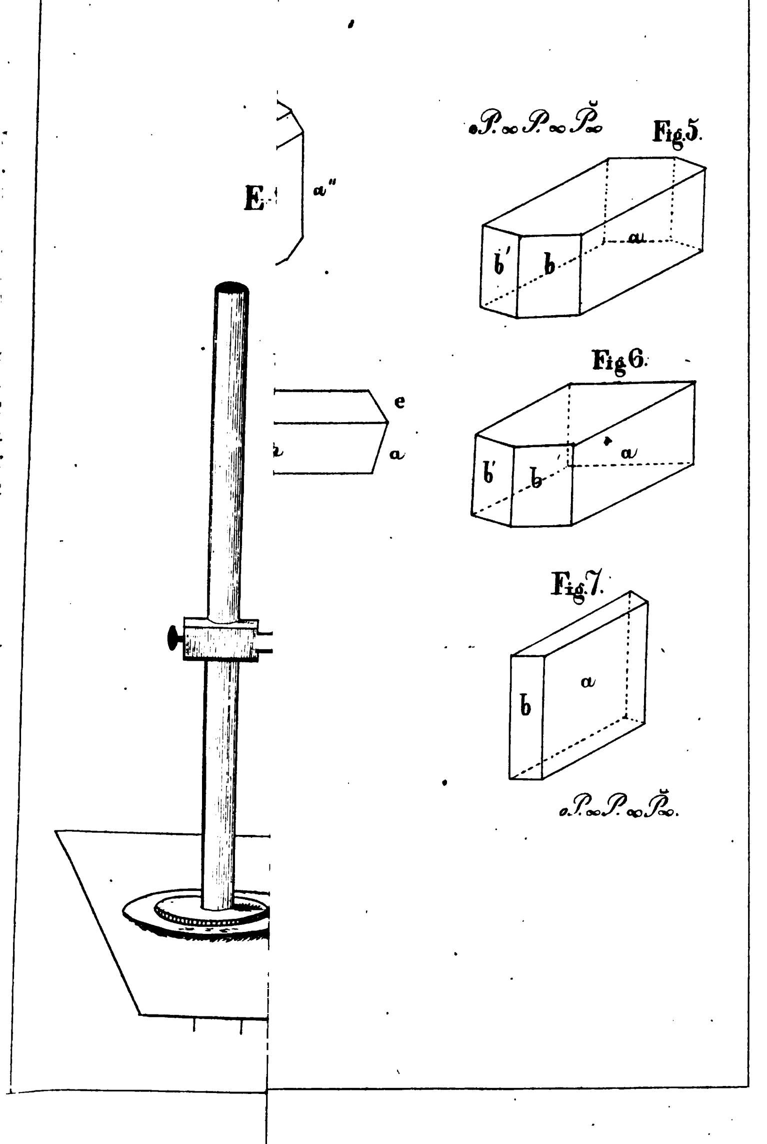
	I.	II.
Kohlenoxyd	8,3	8,1
Wasser	—	12,8
Kupferchlorür	—	79,1.

Diese Zahlen entsprechen der Formel 4 Cu_2Cl, 3 CO. 7 HO, nach welcher sich 8,4 pC. Kohlenoxyd, 12,6 Wasser und 79,0 Kupferchlorür berechnen. Die Krystalle verändern sich an der Luft sehr rasch, und Berthelot hält es für möglich, daſs sie im ganz unveränderten Zustand die Zusammensetzung Cu_2Cl, CO, 2 HO haben können. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, durch welches sie zu Kupferchlorür umgewandelt werden, das eine gewisse Menge Kohlenoxyd zurückhält. Wird die Flüssigkeit, in welcher sie sich bildeten, mit Wasser versetzt, so bleibt sie anfangs klar; bei weiterer Verdünnung aber trübt sie sich und giebt sie dann einen reichlichen Niederschlag.

*) Ann. chim. phys. [3] XLVI, 488.

**) Diese Annalen LXXVI, 278.

Ausgegeben den 10. Juni 1856.


E
a''
e
a
oP.∞P.∞P̆∞
Fig. 5.
b'
b
a
Fig. 6.
b'
b
a
Fig. 7.
b
a
oP.∞P.∞P̆∞.

